COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-TROISIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOUT 1966



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1966

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode de détermination de la réactivité des bioxydes de manganèse en milieu non aqueux.* Note (*) de MM. **Khanh Le Tran** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est présenté une méthode de détermination de la réactivité des bioxydes de manganèse en relation avec leurs propriétés catalytiques et électrochimiques, faisant intervenir une réaction d'oxydoréduction hétérogène en milieu solvant non aqueux.

Dans les méthodes classiques de dosage chimique des bioxydes de manganèse, les masses de poudre mises en jeu sont entièrement décomposées par réduction totale des ions Mn réductibles. Ces procédés destructeurs opèrent en milieu fortement acide et il n'est pas tenu compte de l'aspect cinétique de la réaction et des propriétés liées à l'état de surface des

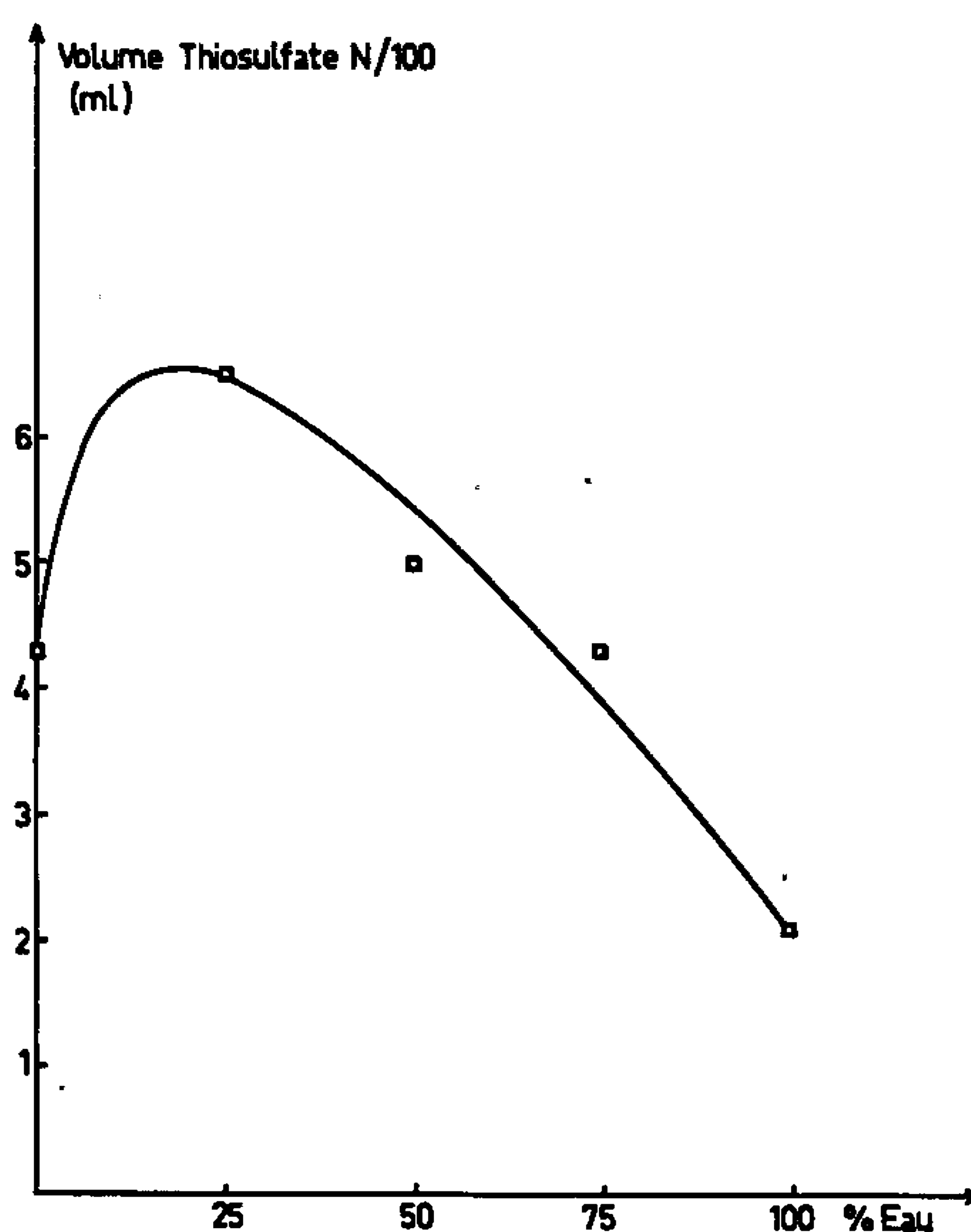


Fig. 1.

bioxydes qui sont pourtant des facteurs essentiels lors de réduction électrochimique du bioxyde. Ces méthodes donnent une idée de la composition chimique des bioxydes, qui ne correspond pas à la formule théorique MnO_2, par détermination du manganèse total et des ions Mn réductibles à

l'état Mn^{++}. Or, cette composition chimique n'est pas un critère suffisant de réactivité pour les bioxydes de manganèse (1). D'autres méthodes de réduction chimique ont été proposées, en particulier celles à l'alcool cinnamique [(2), (3)] et à l'hydrazine [(4), (5)]; dans le cas de l'hydrazine on se trouve en milieu réactionnel fortement alcalin, ce qui influence la réaction et pourrait modifier grandement les propriétés intrinsèques du bioxyde.

Dès lors il nous a paru intéressant de développer une méthode qui a été préconisée par l'un de nous (6) pour les noirs de carbone et les bioxydes de manganèse : ici le milieu réactionnel, ni acide ni basique et relativement inerte, n'altère pas les propriétés du bioxyde (en particulier les propriétés

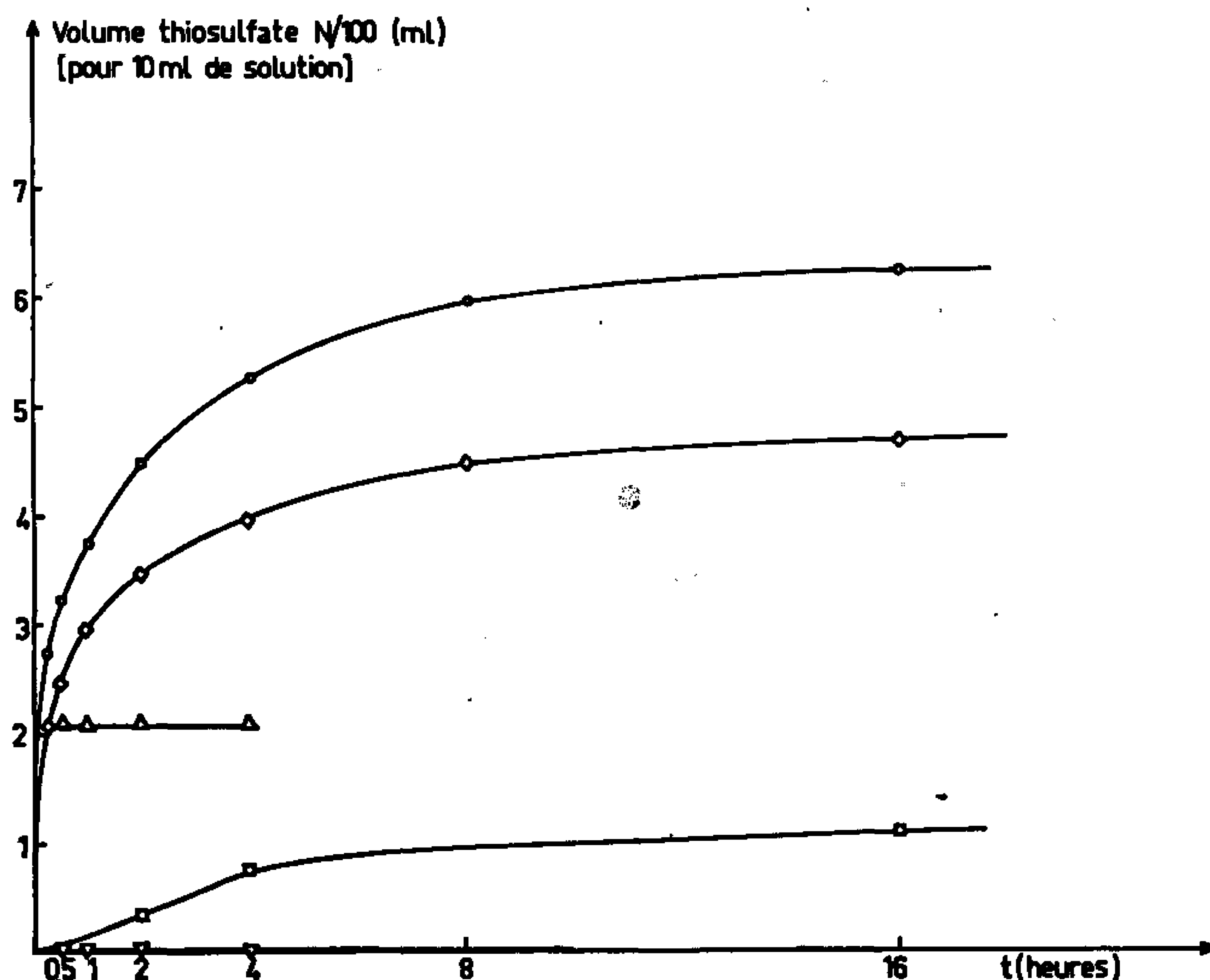


Fig. 2.

○ $MnO_2\gamma_I$ (IK/DMF N/10);
◇ $MnO_2\gamma_{II}$ » ;
□ $MnO_2\varepsilon$ » ;
▽ $MnO_2\beta$ » ;
△ $MnO_2\gamma_I$ (IK/eau N/10).

de surface) tout en favorisant l'action du réactif. Nous utilisons respectivement le diméthylformamide (DMF), et l'iodure de potassium. L'influence du milieu solvant sur le déroulement de la réaction se révèle prépondérante; à ce sujet il a été signalé (6) qu'en milieu aqueux le dégagement d'iode est nul pour les noirs de carbone. Dans le cas des bioxydes de manganèse actifs, variété γ, nous avons constaté qu'en milieu aqueux le dégagement d'iode, sans être nul, est faible avec une cinétique tout à fait négligeable, alors qu'en milieu DMF il est bien plus prononcé. A cet égard, les propriétés du DMF, solvant dipolaire aprotique donneur d'électrons relativement dissociant, sont particulièrement intéressantes [(7), (8)]. Soulignons entre

autres sa faible viscosité et sa faible tension superficielle; ces propriétés sont intéressantes pour une réaction hétérogène, car le contact entre solide et liquide sera meilleur surtout dans le cas des solides poreux (cas des bioxydes actifs).

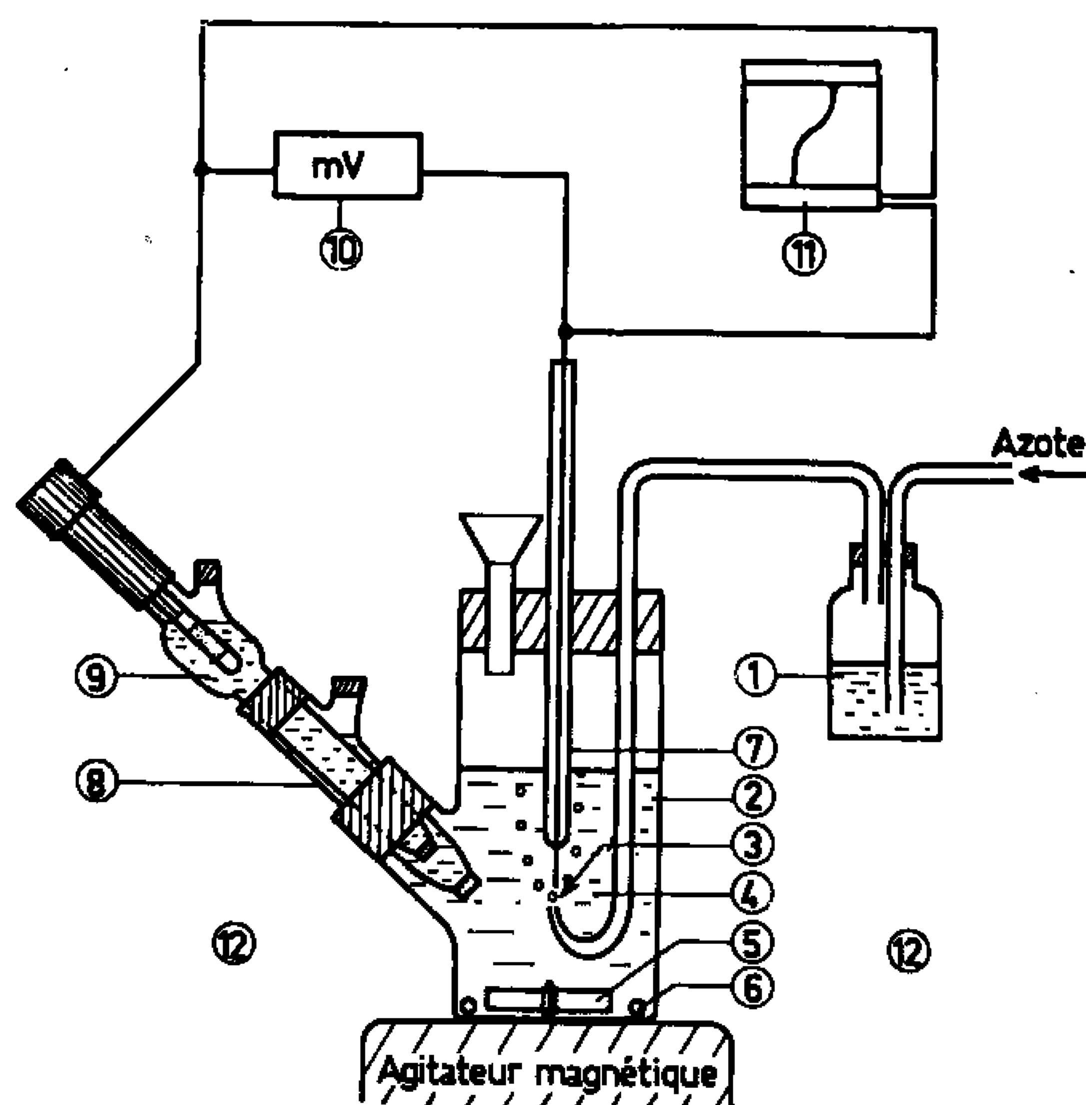


Fig. 3.

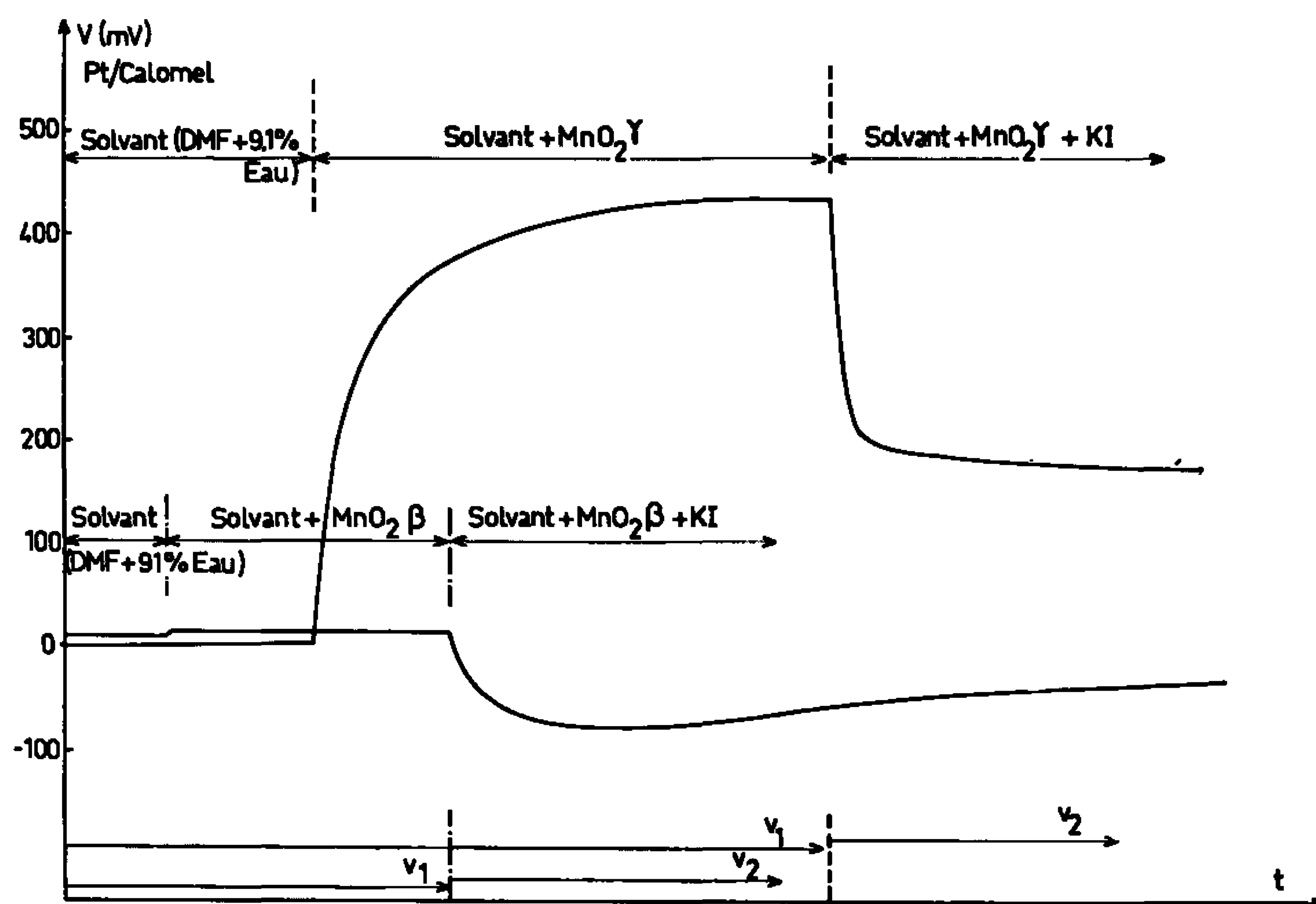


Fig. 4.

Le DMF utilisé contient moins de 0,1 % d'eau. Les réactions se font à 25°C, sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. Une solution décinormale de IK dans le DMF est préparée juste avant chaque essai. Après contact, la solution est filtrée et dosée, après dilution, à l'aide d'une solution centinormale de thiosulfate. Nous avons étudié la cinétique de

dégagement d'iode, l'influence de l'eau du milieu réactionnel sur cette cinétique, et comparé quatre bioxydes de manganèse suivant cette méthode. Les résultats sont portés sur les figures 1 et 2. L'iode dégagé se combine à l'iodure pour former un complexe brun, le triiodure I_3^-, stable en milieu DMF [9]. Afin de suivre la cinétique de la réaction d'une manière continue et dans des temps très courts, nous avons constitué une cellule électrochimique (*fig.* 3) permettant d'étudier l'évolution du potentiel du système au cours du temps (*fig.* 4). Éventuellement il est toujours possible, en arrêtant le contact après un temps donné, de faire un dosage de l'iode au thiosulfate.

Les résultats obtenus semblent être en relation avec les propriétés catalytiques et électrochimiques des bioxydes de manganèse et en tout cas, avec leurs propriétés de surface. Il nous semble essentiel, pour atteindre la réactivité des bioxydes, de ménager l'état de surface et tous les facteurs qui s'y rattachent (porosité, groupes OH, propriétés d'échange et d'adsorption d'ions) ce qui exclut les méthodes destructives de la masse de l'oxyde.

Ces premiers résultats doivent être interprétés à la lumière des études de surface spécifique B. E. T., porosité, composition chimique, réactivité électrochimique, thermogravimétrie et en relation avec le formalisme nouveau et les mécanismes de réduction des bioxydes envisagés par l'un de nous [[10], [11]].

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) J. P. Brenet, G. Coeffier et J. P. Gabano, *Electr. Acta.*, 8, 1963, p. 273.
(2) J. C. Bloch, J. Boissier et G. Ourisson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 61, 1961, p. 540.
(3) J. P. Gabano, B. Morignat, E. Fialdes, B. Emery et J. F. Laurent, *Z. Physik. Chem.*, 46, nos 5-6, 1965, p. 359-372.
(4) W. Feitknecht, H. R. Oswald et V. Feitknecht-Steinman, *Helv. Chim. Acta*, 43, no 7, 1960, p. 239.
(5) C. Drotschmann, Batterien, 20, no 2, 1966, p. 887.
(6) R. Vignaud et J. Brenet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3362.
(7) M. Teze et R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1962, p. 1372.
(8) F. Madaule-Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1966, p. 1456.
(9) M. Breant et C. Sinicki, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5016.
(10) L. Balewski, J. Brenet, G. Coeffier et P. Lançon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 106.
(11) J. Brenet, 5e *Symposium « Power Sources »*, Brighton, Pergamon Press, septembre 1966 (sous presse).

(Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation et l'ionisation de quelques nitrophénols en solvants mixtes eau-méthanol.* Note (*) de M. **Jean Juillard** et Mlle **Odile Mathé**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude spectrophotométrique et potentiométrique de la dissociation des nitrophénols conduit à des résultats différents pour des milieux présentant une teneur en méthanol supérieure à 60 %. Dans ces milieux, l'hypothèse d'une ionisation partielle des phénols distincte de la dissociation semble pouvoir être retenue. Les deux constantes de dissociation et d'ionisation sont calculées pour cinq nitrophénols.

Aux deux équilibres de dissociation et d'ionisation d'un acide AH :



$$\mathrm{AH} \rightleftharpoons \mathrm{A^-} + \mathrm{H^+} \quad \text{et} \quad \mathrm{AH} \rightleftharpoons (\mathrm{A^-H^+})$$

correspondent les constantes :

$$K_A = \frac{a_{A^-} . a_{H^+}}{a_{AH}} \quad \text{et} \quad K_i = \frac{a_{(A^- H^+)}}{a_{AH}}.$$

Lors d'un titrage potentiométrique de l'acide par une base forte, au point de demi-neutralisation :

— si K_i est négligeable : $K_A = a_{H^+} . \gamma_{A^-}$, γ_{A^-} étant le facteur d'activité de l'anion;

— sinon : $a_{AH} = m_{AH} = c - m_{(A^- H^+)}$, où c est la molalité analytique en acide, $m_{(A^- H^+)}$ la molalité en paire d'ions dans la solution, ceci en supposant que les facteurs d'activité de ces deux espèces sont très voisins de 1. Alors,

(1) $$c = m_{AH}(1 + K_i) \quad \text{et} \quad K_A = a_{H^+} . \gamma_{A^-}(1 + K_i).$$

Lors d'une étude spectrophotométrique :

— si K_i est négligeable :

$$\frac{m_{A^-}}{m_{AH}} = \frac{D - D_{AH}}{D_{A^-} - D} = \xi,$$

où D_{AH} est la densité optique d'une solution de l'acide non dissocié à la concentration x, D_{A^-} la densité optique d'une solution de l'anion à la même concentration et D la densité optique de l'acide dans une solution de pH déterminé, toutes ces solutions étant placées pour la mesure dans des cuves de même épaisseur;

— si l'association en paires d'ions n'est pas négligeable :

$$\frac{m_{A^-} + m_{(A^- H^+)}}{m_{AH}} = \frac{D - D_{AH}}{D_{A^-} - D} = \xi.$$

En effet, les spectres électroniques ne permettent pas de distinguer ions libres et ions associés en paires. D'où

(2) $$K_A = a_{H^+} . \gamma_{A^-}(\xi - K_i).$$

Les deux types de mesures conduisent donc pour un même phénol à deux relations indépendantes entre K_A et K_i. Lorsque les constantes

obtenues par spectrophotométrie et par potentiométrie ne sont pas similaires, la combinaison de ces deux relations permet donc de calculer K_A et K_i.

Les constantes de dissociation ont d'abord été déterminées en supposant que l'association en paire d'ions était négligeable par des méthodes et des techniques déjà décrites [(1), (2)]. La mesure du pH est effectuée dans chaque cas en référence à un état de référence défini dans le milieu considéré. Les résultats ainsi acquis sont groupés dans le tableau I. La précision admise est de 0,02 unité pK pour les déterminations potentiométriques et de 0,05 pour les déterminations spectrophotométriques.

TABLEAU I.

pK *obtenus par spectrophotométrie et potentiométrie.*

Teneur en méthanol.....	20 %.		40 %.		60 %.		80 %.	
Phénols.	S.	P.	S.	P.	S.	P.	S.	P.
Dinitro-2.6...............	3,90	3,89	4,11	4,11	4,33	4,38	4,80	4,97
» -2.4...............	4,22	4,22	4,28	4,28	4,53	4,57	4,99	5,15
» -2.5...............	5,36	5,36	5,56	5,56	5,79	5,81	6,22	6,32
Dichloro-2.6 nitro-4.......	3,75	3,79	3,97	3,98	4,21	4,20	4,66	4,80
Dibromo-2.6 nitro-4.......	3,64	3,67	3.82	3,83	4,04	4,09	4,45	4,64

Il est clair que les divergences observées dans le solvant à 80 % en méthanol sont nettement supérieures à l'erreur expérimentale possible. Le traitement précédemment décrit nous a permis de calculer K_i et K_A pour les phénols étudiés, après avoir vérifié sur un exemple la nature constante de ces deux grandeurs lorsqu'on fait varier concentration en phénol et pH du tampon.

TABLEAU II.

Ionisation et dissociation dans le mélange à 80 % *en poids de méthanol.*

	pK_A.	pK_i.
Dinitro-2.6 phénol..........................	4,90	~0,75
» -2.5 »	6,27	~0,95
» -2.4 »	5,09	~0,95
Dichloro-2.6 nitro-4 phénol..................	4,73	~0,80
Dibromo-2.6 nitro-4 phénol..................	4,56	~0,75

La variation de la dissociation avec la teneur en méthanol dans le milieu solvant est sensiblement identique pour tous les phénols étudiés, hormis le dinitro-2.4 phénol dont la constante de dissociation décroît plus lentement avec la concentration en eau que celle des autres phénols. Cette variation de la dissociation avec le milieu solvant est, toute proportion gardée, nettement inférieure à celle des acides carboxyliques dans les mêmes solvants (1).

(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) J. JUILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2535.

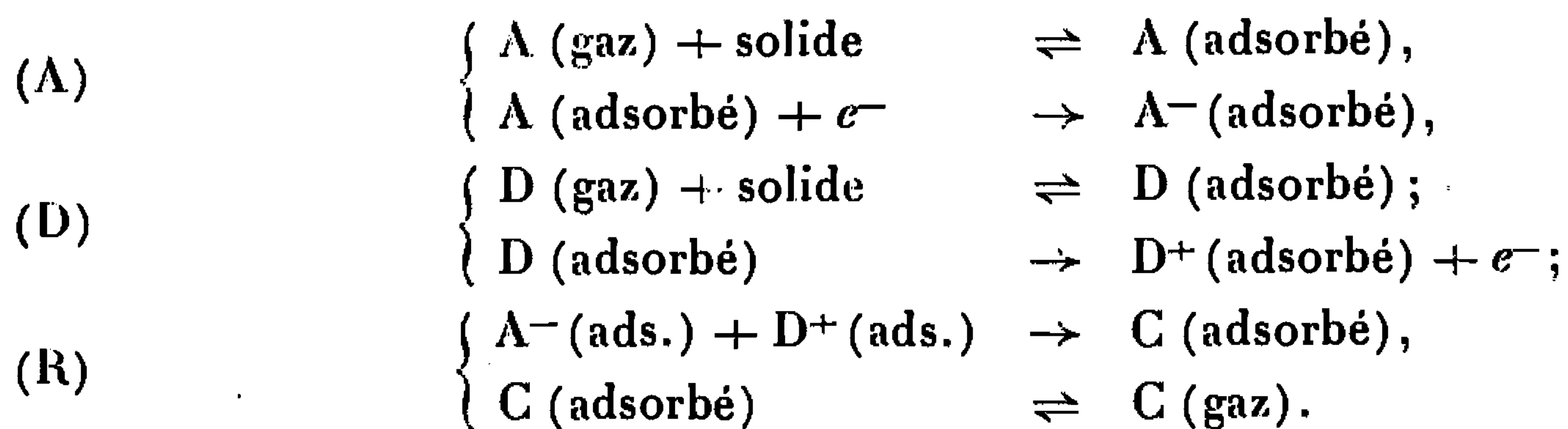
(2) J. JUILLARD, *Thèse*, D. I., Clermont-Ferrand, 1965.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mécanisme de la catalyse des réactions d'oxydoréduction par les semi-conducteurs.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Beaufils**, présentée par M. Paul Pascal.

Soit la réaction d'oxydoréduction : $A + D \rightarrow C$.

Admettons le mécanisme :



(A) $\begin{cases} \text{A (gaz)} + \text{solide} \rightleftharpoons \text{A (adsorbé)}, \\ \text{A (adsorbé)} + e^- \rightarrow \text{A}^- \text{(adsorbé)}, \end{cases}$

(D) $\begin{cases} \text{D (gaz)} + \text{solide} \rightleftharpoons \text{D (adsorbé)}; \\ \text{D (adsorbé)} \rightarrow \text{D}^+ \text{(adsorbé)} + e^-; \end{cases}$

(R) $\begin{cases} \text{A}^- \text{(ads.)} + \text{D}^+ \text{(ads.)} \rightarrow \text{C (adsorbé)}, \\ \text{C (adsorbé)} \rightleftharpoons \text{C (gaz)}. \end{cases}$

La théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs admet que la plupart des réactions d'oxydoréduction comportent un mécanisme de ce type et notamment une étape acceptrice (A) suivie d'une étape donatrice (D). Pour simplifier, nous supposons que les autres étapes sont des équilibres d'adsorption faiblement activés et que le recouvrement de la surface est faible.

Si l'on admet que l'étape (A), (D) ou (R) est déterminante, on a respectivement pour expression de la vitesse :

$$v = k_A P_A,$$
$$v = k_D P_D,$$
$$v = k_R P_A P_D.$$

Les constantes k_A, k_D, k_R peuvent dépendre de la concentration électronique. Ainsi k_A croît lorsque la concentration électronique dans le catalyseur croît, c'est-à-dire quand on ajoute un promoteur (ou dope) donneur d'électrons, par exemple Ga dans ZnO. L'effet du promoteur est employé comme critère pour définir l'étape déterminante ([1]).

Nous allons montrer que, dans le cas d'un semi-conducteur, il n'est pas toujours légitime de s'appuyer sur la notion d'étape déterminante, lorsque cette étape comporte un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat.

En effet, un tel transfert nécessite souvent le franchissement d'une barrière de potentiel V créée par les charges + et — accumulées à la surface ([2]). Plus on a un excès de charges —, plus le potentiel de surface est négatif et ralentit les réactions acceptrices. Un excès de charges + a l'effet inverse.

Supposons que la vitesse de l'étape acceptrice v_A soit initialement supérieure à celle de l'étape donatrice v_D. Un excès de charges — s'accumule à la surface : v_A diminue jusqu'à ce que $v_A = v_D$. On atteint alors un état

stationnaire dans lequel la charge et le potentiel de surface ont la valeur nécessaire pour que $v_A = v_D$. Si l'on augmente la pression P_A de A, v_A augmente : le potentiel de surface se réajuste pour que $v_A = v_D$.

Si l'étape (R) est plus rapide que les autres, l'étape « déterminante » est l'*ensemble* des réactions (A) et (D). Le calcul de la vitesse globale de la réaction devra procéder ainsi : on exprimera v_A en fonction de P_A et V, $v_A = f(P_A; V)$ et, de même, $v_D = g(P_D, V)$.

La condition $v_A = v_D$ détermine la valeur de V dans l'état stationnaire : $V = h(P_A, P_D)$ et la vitesse gobale est alors

$$v = v_A = f[P_A, h(P_A, P_D)] = F(P_A, P_D).$$

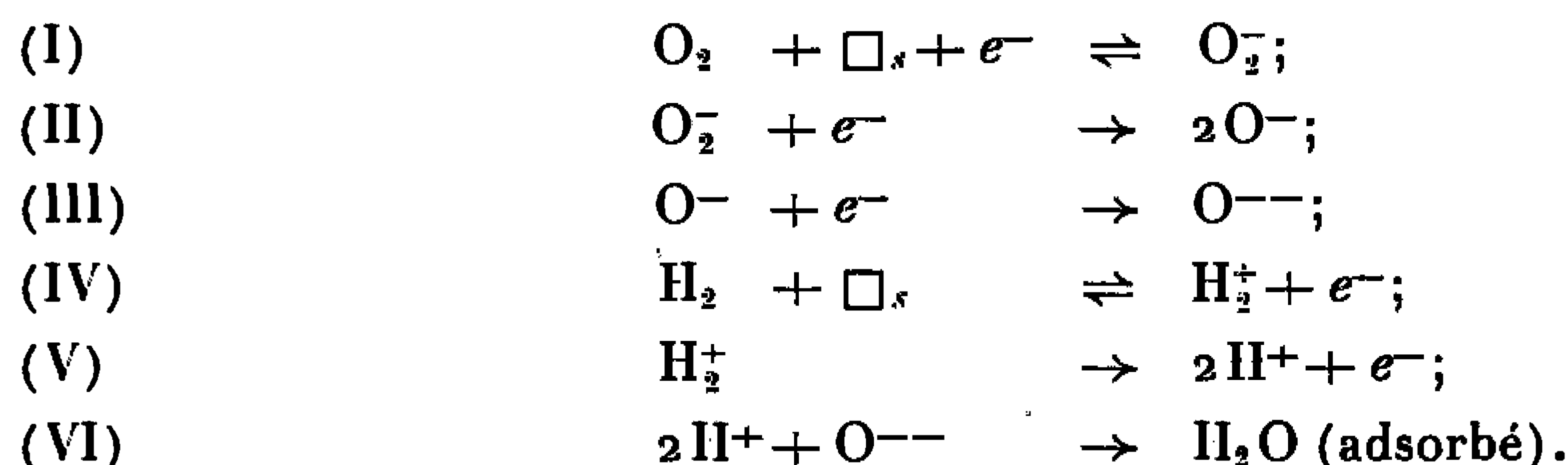
Application à la réaction :



$$1/2\, O_2 + H_2 + \textit{surface}\ ZnO \rightarrow H_2O\ \textit{adsorbée}.$$

Cette réaction d'adsorption synergique a été décrite précédemment ([3]). Des mesures manométriques ont permis de confirmer la composition H_2O de l'adsorbat.

Supposons le mécanisme :



$$\text{(I)} \quad O_2 + \square_s + e^- \rightleftharpoons O_2^-;$$
$$\text{(II)} \quad O_2^- + e^- \rightarrow 2O^-;$$
$$\text{(III)} \quad O^- + e^- \rightarrow O^{--};$$
$$\text{(IV)} \quad H_2 + \square_s \rightleftharpoons H_2^+ + e^-;$$
$$\text{(V)} \quad H_2^+ \rightarrow 2H^+ + e^-;$$
$$\text{(VI)} \quad 2H^+ + O^{--} \rightarrow H_2O\ \text{(adsorbé)}.$$

$\square_s$ désigne un site vacant, le nombre de ces sites est N.

L'existence des espèces O_2^- et O^-, et le transfert électronique correspondant semblent confirmés par des mesures de résonance paramagnétique électronique ([4]). L'existence de fortes variations de la barrière de potentiel est établie par mesures de potentiel de surface ([5]) dans le cas de l'interaction ZnO-O_2. Enfin, nous avons signalé ([3]) que l'adsorption d'oxygène ou d'hydrogène seuls n'est pas mesurable alors que le nombre de sites occupés par « H_2O » est très élevé : $2{,}5.10^{14}$ sites/cm^2. Admettons, en outre, que le principe de l'état stationnaire s'applique à O^- de sorte que la vitesse de (III) est égale à celle de (II).

On peut alors expliciter les fonctions f et g :

$$v_A = \frac{1}{2}\frac{dO^{--}}{dt} = k_2\, e^{\frac{eV}{kT}}[O_2^-] = k_2 K_1 N p_{O_2}\, e^{\frac{2eV}{kT}},$$

$$v_D = \frac{dH^+}{dt} = k_5 H_2^+ = k_5 K_4 N p_{H_2}\, e^{-\frac{eV}{kT}};$$

de $v_A = v_D$, on tire

$$e^{-\frac{eV}{kT}} = \left(\frac{k_2 K_1 p_{O_2}}{k_5 K_4 p_{H_2}}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

d'où

$$v = -\frac{dN}{dt} = (k_2 K_1 p_{O_2})^{\frac{1}{3}} (k_5 K_4 p_{H_2})^{\frac{2}{3}} N$$

$$-\frac{dN}{dt} = k p_{O_2}^{0,33} p_{H_2}^{0,66} N.$$

Expérimentalement, on a trouvé

$$-\frac{dN}{dt} = k p_{O_2}^{0,35} p_{H_2}^{0,90} N.$$

Le désaccord entre les valeurs expérimentale et théorique de l'ordre par rapport à H_2 est peut-être dû au fait que, concurremment à l'adsorption, l'hydrogène se dissout dans l'oxyde de zinc ([6]).

Lorsque l'effet régulateur du potentiel de surface se manifeste, l'interprétation de l'effet promoteur que nous avons rappelée au début n'est plus valable puisque les deux étapes (A) et (D) sont simultanément déterminantes.

Il est probable que le promoteur, en modifiant la concentration électronique dans ce catalyseur, modifie le champ électrique à la surface, donc la polarisation des espèces chimiques réagissantes et les constantes de vitesse. Il en est sans doute de même lorsque la dimension des grains varie. En effet, on constate que l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption synergique varie lorsque, par frittage, on change la grosseur des grains sans modifier autrement le catalyseur. L'énergie d'activation varie de 10 à 15 kcal quand on passe d'un oxyde de zinc traité 4 h à 500° à un oxyde de zinc traité 4 h à 800°.

(*) Séance du 20 juin 1966.

([1]) F. Wolkenshtein, *Théorie électronique de la catalyse*, 1961.
([2]) P. Aigrain et C. Dugas, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 363.
([3]) J. P. Beaufils et J. P. Bonnelle, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4389.
([4]) K. M. Sancier, *J. Catalysis*, 5, 1966, p. 314.
([5]) J. P. Beaufils, J. E. Germain et B. Gras, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 1390.
([6]) E. Mollwo, Z. *Physik*, 138, 1954, p. 478.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lille, 103, rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude microcalorimétrique de la neutralisation de quelques aminoacides.* Note (*) de M. **Léo Goudard** et Mlle **Arlette Grangetto**, présentée par M. Georges Champetier.

L'injection linéaire en microcalorimétrie a déjà permis l'étude des chaleurs de dilution, de dissolution et de neutralisation d'acides forts [(4), (5)]. Ce travail représente une application du système aux chaleurs de neutralisation d'aminoacides en solution, en particulier dans le cas où ceux-ci réagissent avec une base forte, NaOH.

Conditions expérimentales. — L'appareil de mesure est le microcalorimètre E. Calvet, utilisé en fluxmètre thermique en régime permanent (2). Le dispositif d'injection muni d'une agitation est celui décrit dans une Note précédente (6). Les conditions particulières à ces expériences sont les suivantes :

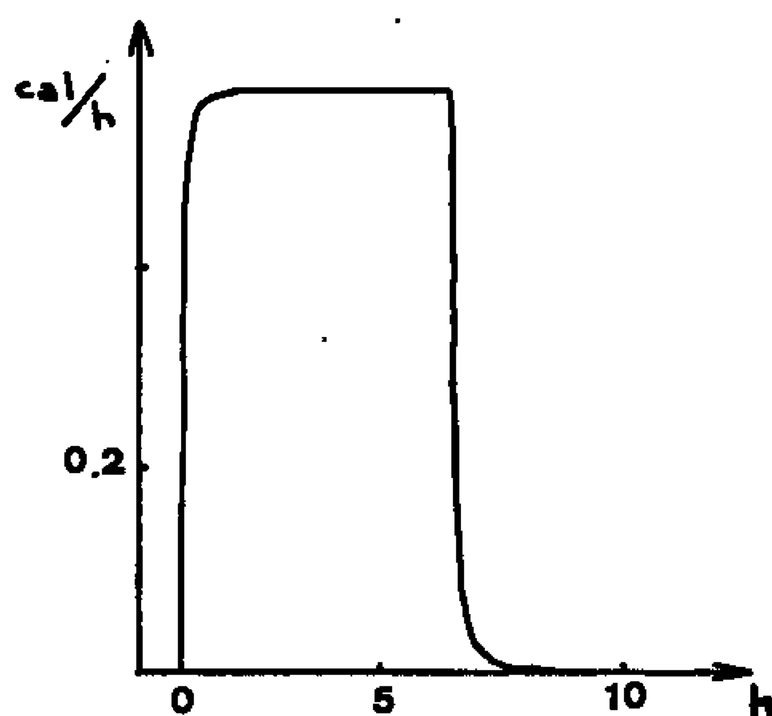


Fig. *a*.

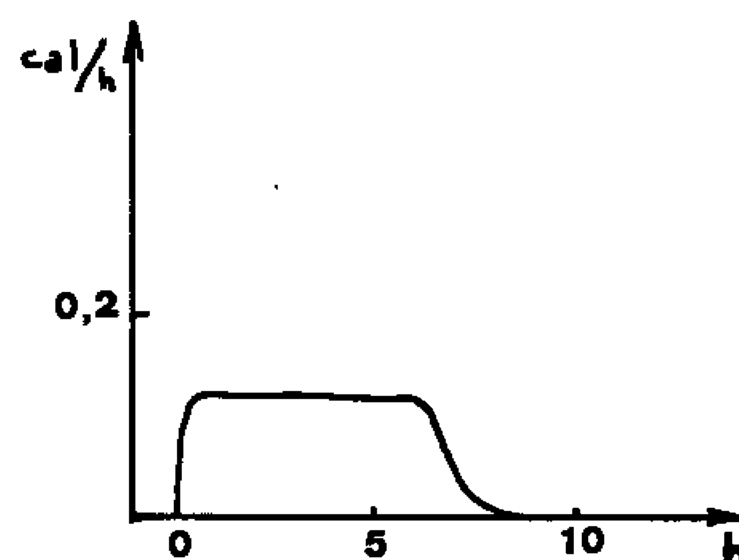


Fig. *b*.

Dans la seringue de l'injecteur se trouvent 2 cm³ d'une solution de NaOH, titrée à N/5, non carbonatée.

La cellule calorimétrique contient 0,3 mEq d'acide porté par une même molécule, ou plusieurs molécules différentes, dans 8 cm³ d'eau.

Ainsi la neutralisation est terminée avant l'injection totale de la soude. Ceci a pour effet de permettre de mesurer en fin d'expérience le terme correctif propre à la dilution de la soude.

Le débit de l'injection de NaOH constant est fixé à 0,210 cm³/h.

L'étalonnage de l'appareil donne une sensibilité du calorimètre égale à 242 mm/cal.h.

En attribuant à la réaction HCl — NaOH la chaleur d'ionisation de l'eau donnée dans la littérature, 13,7 kcal/mole, on dispose d'un moyen de contrôle des caractéristiques précédentes.

Thermogrammes. — Quatre systèmes de neutralisation ont été combinés, correspondant aux thermogrammes ci-dessous (*fig.*) :

NaOH.......... {
- HCl (*a*)
- Chlorhydrate de glycocolle (*c*)
- Glycocolle (*b*)
- Acide glutamique (*d*)

Il est à remarquer :

que la hauteur du palier par rapport au zéro expérimental, compte tenu des corrections, n'est pas la même suivant les acides considérés;

— qu'il existe deux chaleurs de neutralisation pour le chlorhydrate de glycocolle qu'on peut relier à deux formes ioniques de réactivité différente et ceci se retrouve dans la chaleur de réaction de l'acide glutamique;

— que la fin de la neutralisation n'est pas brutale pour les aminoacides, mais que l'enregistrement se termine par une courbe de forme sigmoïde indépendante de la longueur du palier, mais assez caractéristique de l'acide.

Connaissant avec précision le titre de la soude, le débit d'injection et la sensibilité du calorimètre, il est facile de déterminer la chaleur molaire de neutralisation par simple mesure de la hauteur du palier.

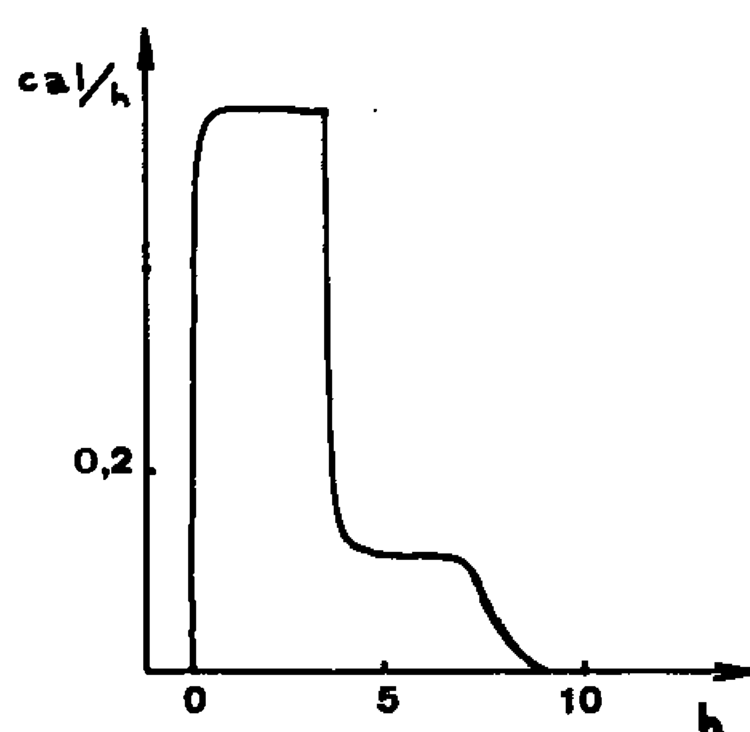


Fig. *c*.

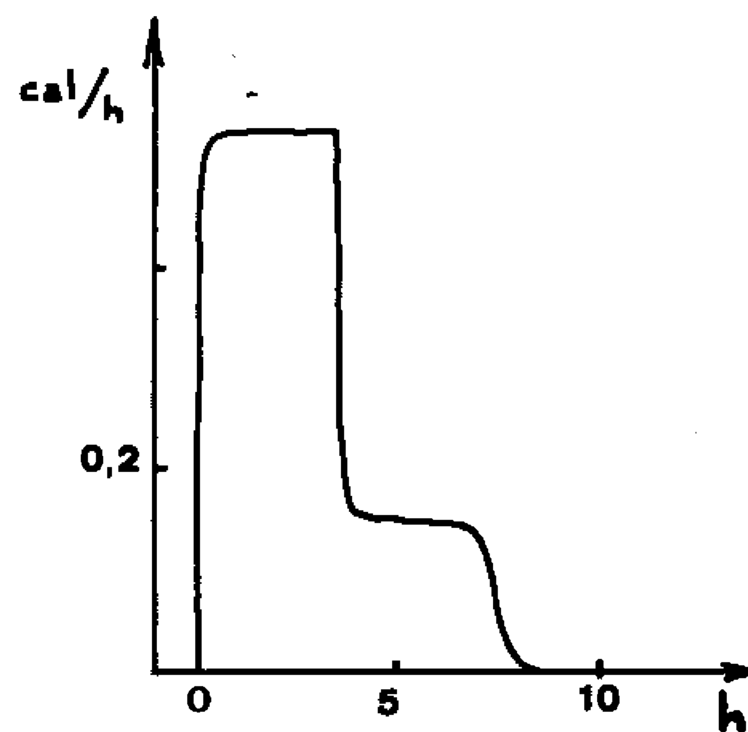


Fig. *d*.

Les résultats sont en bonne concordance avec ceux indiqués par d'autres auteurs tant en valeur globale (après intégration) que différentielle, par mesure de la déviation correspondant au palier, en cours d'injection ([1]), ([3]), ([7]).

Acide neutralisé.	Flux de chaleur (cal/h).		Chaleur de neutralisation (kcal/mole.)	
HCl	0,595		13,6	
Glycocolle	0,128		2,90	
Chlorhydrate de glycocolle	0,561	0,177	12,8	4,05
Acide glutamique	0,560	0,130	12,8	2,92

Chaleur de neutralisation des acides en régime permanent (OHNa, 1,04 N/5; Débit, 0,210 cm^3/h).

Il est à rappeler que pour les aminoacides la quantité de chaleur mesurée dans ces conditions correspond, au signe près, à la chaleur d'ionisation de la molécule en milieu alcalin.

D'autre part, le caractère de non-instantanéité de la fin de la réaction traduit vraisemblablement un équilibre de dissociation entre molécule et ions.

Conclusion. — L'enregistrement continu des quantités de chaleur dégagée au cours de neutralisation permet d'obtenir un graphique simple, donnant des résultats précis. Ces expériences étendues à d'autres aminoacides nous

amèneront à une interprétation plus significative des résultats et à une définition des caractéristiques de chacun des acides aminés.

Enfin, le système expérimental laisse déjà prévoir une application facilement réalisable sur le plan biologique : thermogenèse de l'injection de certaines substances dans des liquides biologiques comme l'urine ou le plasma.

(*) Séance du 3 janvier 1966.

([1]) H. Arm, *Helv. Chem. Acta*, 45, fasc. 5, nos 179-180, 1962, p. 1551.

([2]) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956.

([3]) J. Christiansen, L. Hansen, R. Izatt et J. Partridge, *Colloque International de Microcalorimétrie*, Marseille, 1965.

([4]) L. Goudard et P. Leydet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4063.

([5]) P. Leydet, *Thèse 3e cycle*, Marseille, 1963.

([6]) P. Leydet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 48.

([7]) J. M. Sturtevant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 88; 64, 1942, p. 762.

Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse,
26, *rue du 141e R. I. A., Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tensions superficielles des dérivés monohalogénés $C_nH_{2n+1}X$ et rayons de Van der Waals des halogènes.* Note (*) de MM. **Jean-François Jollet** et **Michel Chatard-Moulin**, présentée par M. Georges Champetier.

Si γ_{ny} et γ_{nx} sont, à la même température, les tensions superficielles des dérivés monohalogénés linéaires $C_nH_{2n+1}Y$ et $C_nH_{2n+1}X$, la différence $\gamma_{ny} - \gamma_{nx}$ de ces tensions est proportionnelle à la différence $R_Y - R_X$ des rayons de Van der Waals des atomes Y et X ou à la différence $r_Y - r_X$ de leurs rayons covalents, puisque ceux-ci ne diffèrent des rayons de Van der Waals que d'une constante voisine de 0,8 Å (Pauling).

Nous avons déjà eu l'occasion de signaler (¹) qu'à une température donnée, les tensions superficielles des hydrocarbures saturés linéaires et de leurs dérivés monohalogénés $CH_3-(CH_2)_n-CH_2X$, tendaient vers

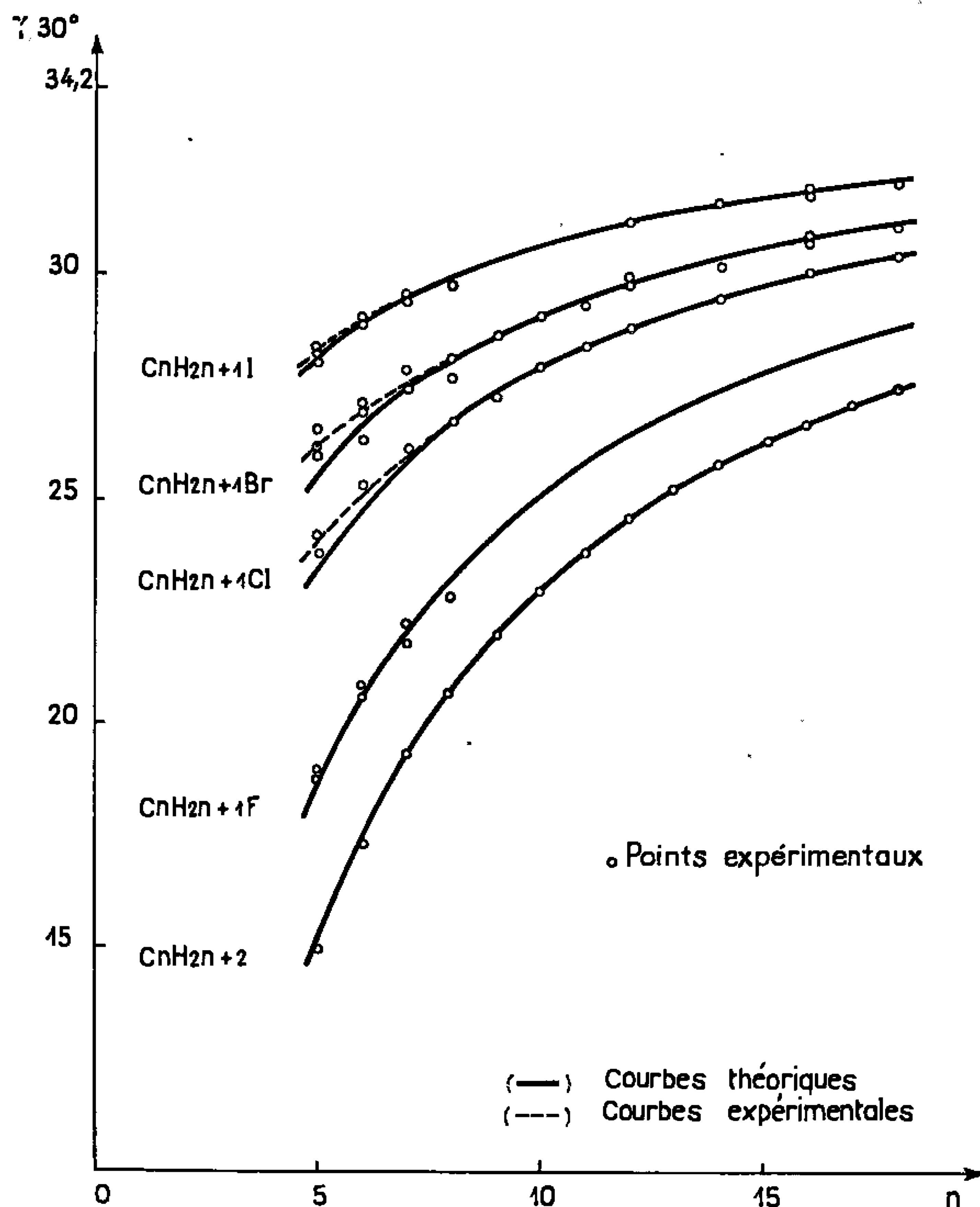


Fig. 1.

une limite commune γ_L voisines de 34,2 dynes/cm à 30°C, quand *n* augmente indéfiniment. Quand *n* croît, un élément de volume ΔV du composé liquide tend vers l'état d'homogénéité d'un milieu constitué uniquement de groupements CH_2; aussi, comme les densités et les températures de fusion (loi de convergence de Timmermans), les tensions superficielles

des composés des différentes séries homologues tendent-elles vers une même limite, si, bien entendu, l'on admet que ces composés sont maintenus en surfusion.

On sait que si l'on passe d'un composé en C_n au composé en C_{n+1} la régularité dans les variations de certaines propriétés physiques n'apparaît que pour des valeurs de n suffisamment élevées. Dans l'étude des tensions superficielles cette régularité apparaît pour $n > 6$.

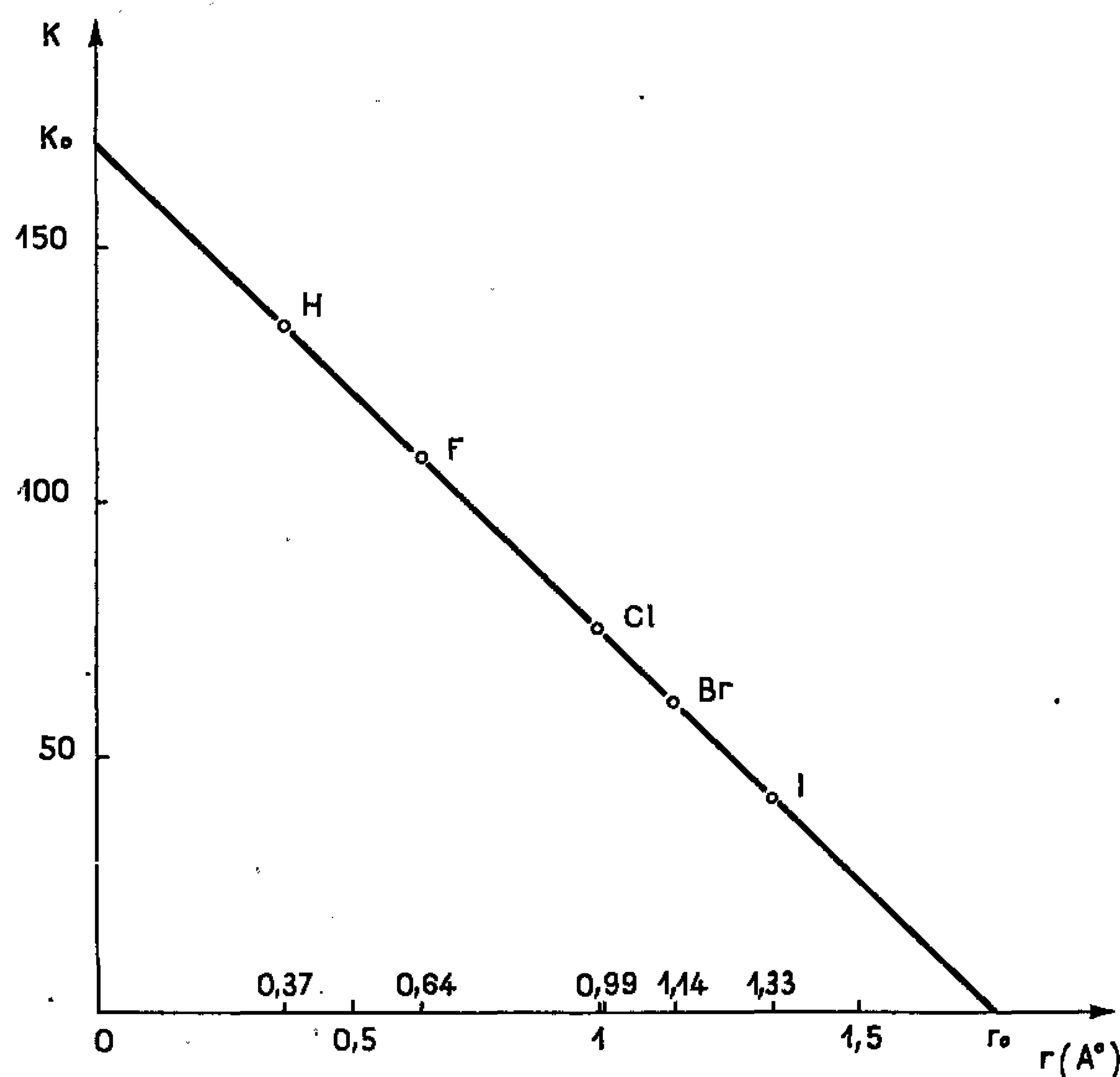


Fig. 2.

Si γ_L est la tension superficielle limite à t^0, la tension γ_{nx} d'un composé $CH_3-(CH_2)_n-CH_2X$, à la même température, est donnée par la relation

$$\gamma_{nx} = \gamma_L - \frac{K_x}{a+n}. \qquad (1)$$

Pour les hydrocarbures saturés linéaires, $\gamma_L = 34{,}2$ dynes/cm à 30°C, $K_x = 134{,}5$; $a = 2$.

Si l'on tient compte du fait que les valeurs expérimentales des tensions superficielles des hydrocarbures saturés, déterminées par différents auteurs, diffèrent de 0,05 à 0,1 dyne/cm, on constate que les valeurs calculées se confondent avec ces valeurs expérimentales.

	Composés (hydrocarbures).										
	C_5.	C_6.	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.	C_{12}.	C_{14}.	C_{16}.	C_{18}.	C_{20}.
$\gamma_{exp(30°C)}$ (*)..	14,95	17,4	19,3	20,8	21,95	23	24,5	25,2	26,2	27,5	28,1
$\gamma_{calculé}$	15	17,4	19,3	20,8	22	23	24,6	25,2	26,3	27,5	28,1

(*) *Selected Values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds* (American Petroleum Institute, 1952).

Une étude parallèle aussi complète des dérivés monohalogénés ne semble pas avoir été faite. Par exemple, seuls ont été étudiés :

les fluorures en C_4, C_5, C_6, C_7 et C_8;

les chlorures de C_2 à C_{12};

les iodures de C_2 à C_8 et le composé $C_{16}H_{33}I$.

Aussi avons-nous mesuré les tensions superficielles des composés de poids moléculaires élevés par la méthode stalagmométrique qui nous a paru être la plus pratique lorsque les liquides étudiés sont très visqueux.

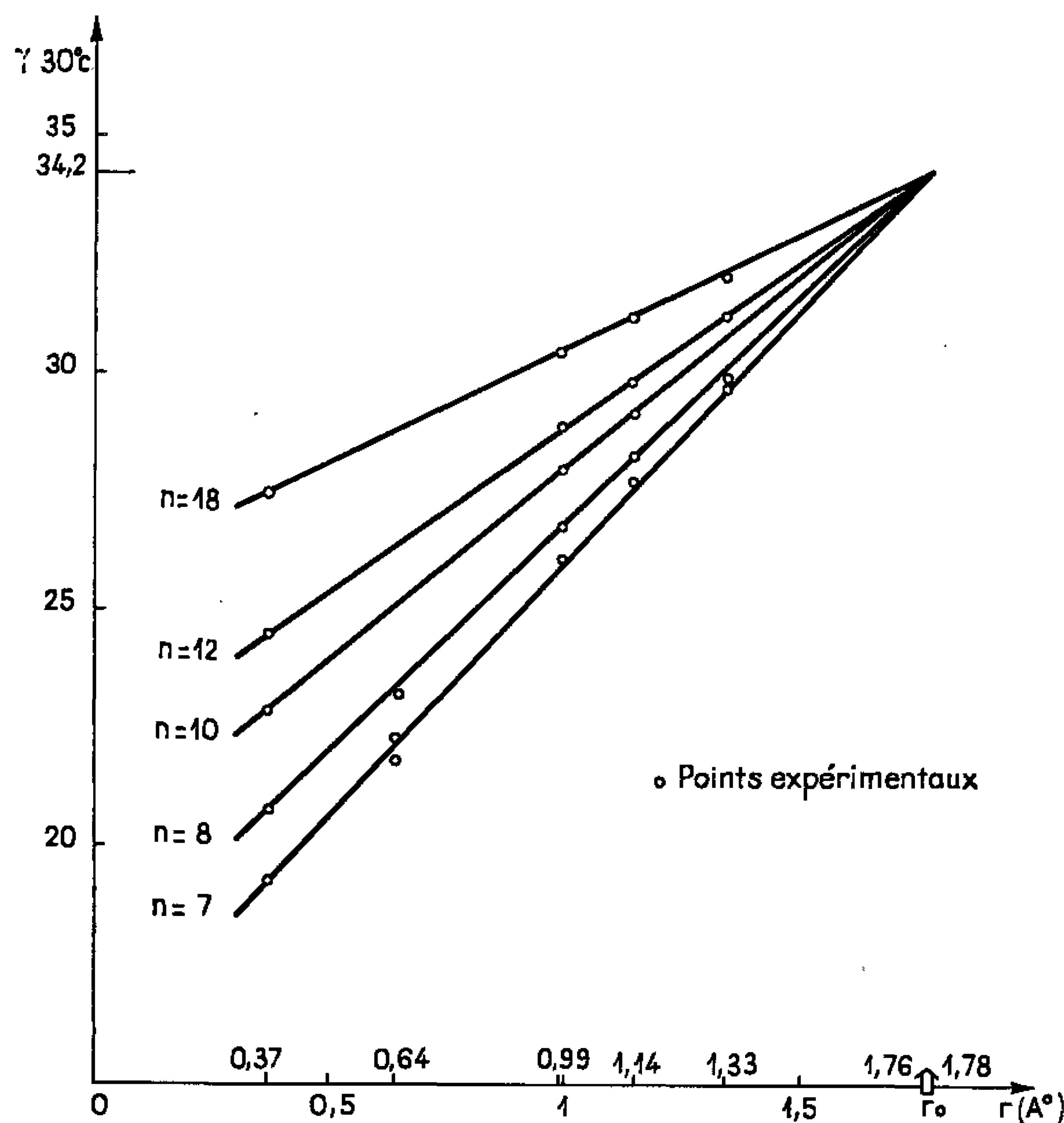


Fig. 3.

Sur le graphique 1 sont portées les valeurs de γ, expérimentales et théoriques à 30°C. Les courbes expérimentales sont tracées en pointillé; les courbes théoriques, construites en appliquant la relation ([1]), en traits pleins. Ces courbes se confondent pour $n > 6$.

Dans le tableau II sont réunies les constantes γ_L, a et K_x.

	C_nH_{2n+1}.	$C_nH_{2n+1}F$.	$C_nH_{2n+1}Cl$.	$C_nH_{2n+1}Br$.	$C_nH_{2n+1}I$.
γL..........	34,2	34,2	34,2	34,2	34,2
a..........	2	2	2	2	2
K_x..........	134,5	109	75	61	42

Si l'on porte en ordonnées les valeurs de K_x et en abscisses les rayons covalents r_x des atomes d'halogènes, on obtient une droite d'équation (*fig.* 2)

$$(2) \qquad K_x = \frac{K_0}{r_0}(r_0 - r_x), \qquad \text{avec} \qquad r_0 = 1,77 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad K_0 = 170.$$

On remarquera que l'abscisse relative à l'hydrogène est 0,37 Å, valeur légèrement supérieure à celle qui est admise comme rayon covalent de l'atome H (0,30-0,32 Å), mais égale toutefois au rayon covalent de H dans la molécule H_2. Les tensions superficielles des deux composés monohalogénés $C_nH_{2n+1}X$ et $C_nH_{2n+1}Y$, à même nombre d'atomes de carbone sont données par

$$\gamma_{nx} = \gamma_L - \frac{K_0}{r_0}\left(\frac{r_0 - r_x}{n+2}\right),$$

$$\gamma_{ny} = \gamma_L - \frac{K_0}{r_0}\left(\frac{r_0 - r_y}{n+2}\right).$$

On en tire

$$\gamma_{ny} - \gamma_{nx} = \frac{K_0}{r_0(n+2)}[r_y - r_x].$$

Donc, si l'on porte en ordonnées les tensions superficielles des dérivés monohalogénés à même nombre d'atomes de carbone et en abscisses les rayons covalents des atomes d'halogènes, on obtient une droite pour chaque valeur de n, et, pour toutes les valeurs de n, une famille de droites concourantes qui se coupent aux points de coordonnées (r_0, γ_L) (*fig.* 3).

Les rayons covalents des atomes d'halogènes augmentant avec le numéro atomique, on peut penser que les dérivés monohalogénés où X serait l'élément 85, auraient une tension superficielle pratiquement indépendante de la longueur de la chaîne.

(*) Séance du 13 juin 1966.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 428.

(2) Le composé $C_{18}H_{37}I$ a été étudié à 37 et 49,4°C et la valeur de sa tension superficielle a été extrapolée à 30°C.

(*CSU d'Arsonval, Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système uranium-dioxyde d'uranium au-dessus de* 1130°C. Note (*) de MM. **Philippe Guinet**, **Henri Vaugoyeau** et **Pierre L. Blum**, transmise par M. Louis Néel.

La courbe liquidus a été déterminée par une méthode de saturation en annulant le gradient thermique au cours du refroidissement, la courbe solidus par analyse des dépôts en équilibre avec le liquide à chaque température. La composition du monotectique, obtenue par analyse chimique, est de 59 moles % de dioxyde et la température de la réaction a été trouvée égale à 2 470 ± 30°C.

Le diagramme est du type eutectique déporté. Il comporte un domaine d'immiscibilité liquide entre 47 et 59 moles % de dioxyde, ainsi qu'un domaine d'existence du composé sous-stœchiométrique UO_{2-x}, le rapport O/U minimal étant égal à 1,6 à 2 470 ± 30°C.

La méthode de saturation constitue une méthode de choix pour la détermination de certaines lignes des diagrammes d'équilibre, mais elle peut conduire à des erreurs d'interprétation sérieuses, si le mécanisme même de la formation des dépôts et des précipités n'a pas été auparavant bien élucidé.

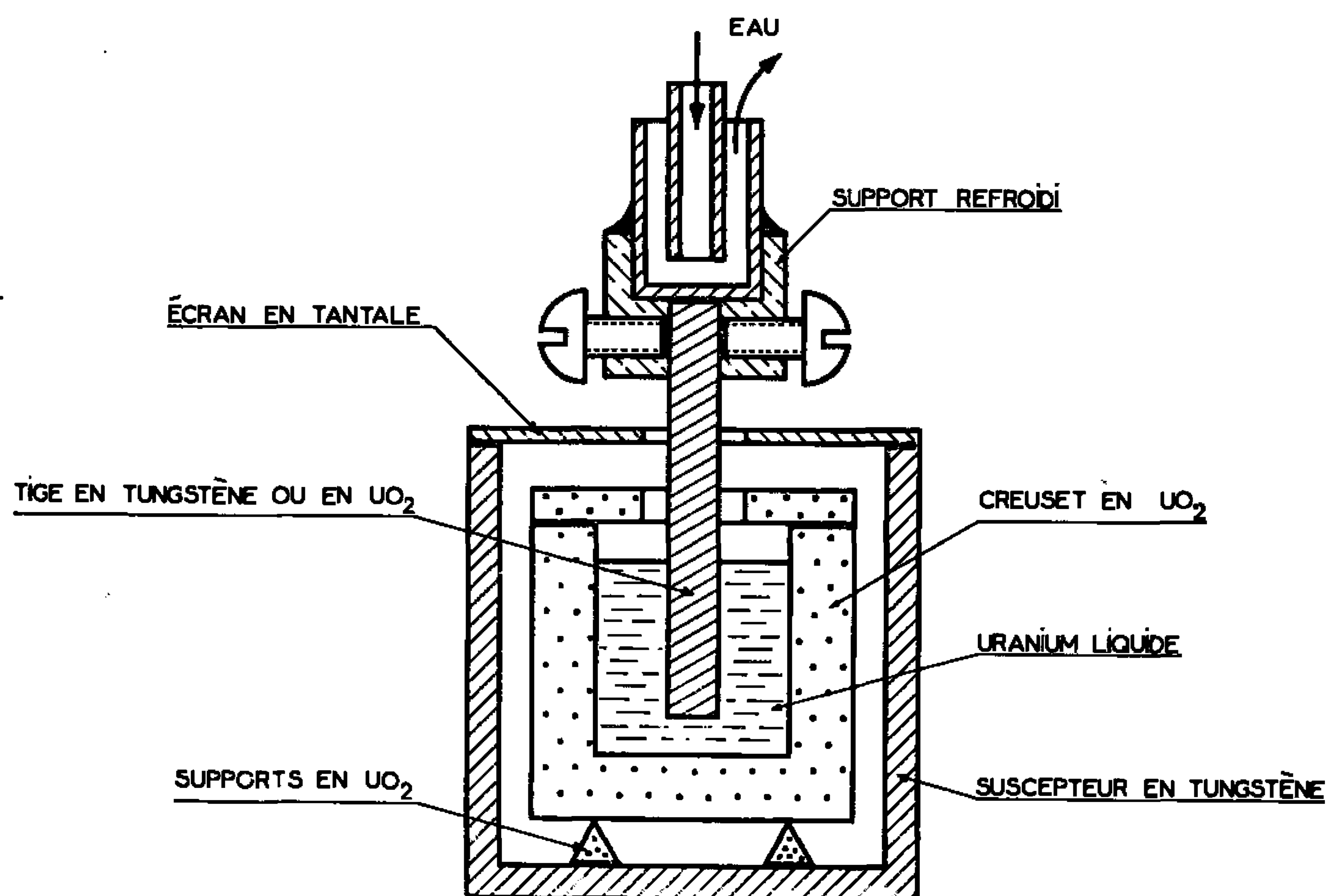


Fig. 1.

L'existence d'un net désaccord entre nos propres résultats (1) et ceux d'autres auteurs [(2), (3)] nous a incités à reprendre l'étude du liquidus du système uranium-dioxyde d'uranium en procédant à un examen critique des conditions de la formation du dépôt de dioxyde supposé par nous provenir exclusivement de la précipitation du soluté contre les parois du creuset plus froid que le liquide au cours du refroidissement.

La confrontation de deux observations contradictoires nous a conduits à revenir sur l'hypothèse faite au départ, du caractère isotherme des maintiens en température. En effet, on constate d'une part une augmentation considérable du volume des pores préexistants dans le creuset, indicatrice d'une dissolution progressive de ce dernier; mais, par ailleurs, on ne relève aucune variation du diamètre intérieur du creuset, preuve qu'aucune réaction n'a lieu entre la paroi et le liquide. Cette contradiction peut être levée si l'on admet qu'il existe pendant le maintien en température un

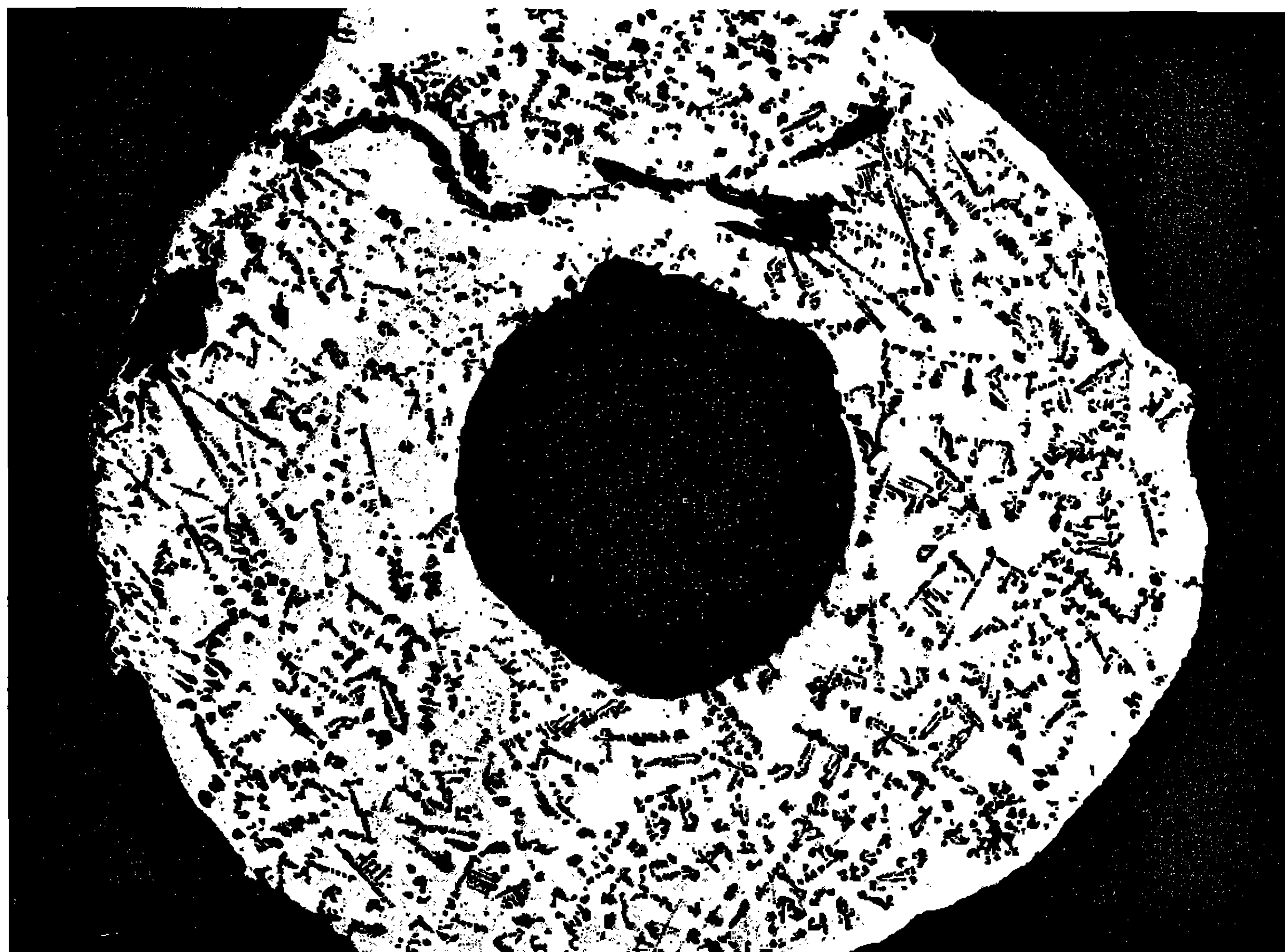


Fig. 2.

gradient thermique dans le dispositif expérimental dû au fait que le creuset, proche de la source de chaleur, est à une température supérieure à celle du métal fondu, qui perd de l'énergie par rayonnement de sa surface libre. On conçoit alors que le liquide infiltré dans la porosité du creuset se sature à une teneur plus élevée que celle du liquide central, et laisse déposer sur la paroi le dioxyde résultant de la différence des solubilités. La quantité de dioxyde précipité ne correspond donc pas à la solubilité réelle à la température du bain. Par contre, au moment du refroidissement, il y a inversion du gradient thermique, et le creuset, cette fois à température plus basse que le liquide, joue le rôle de condenseur à l'égard du soluté, expliquant ainsi les faibles valeurs de solubilité déterminées par les auteurs déjà cités [(2), (3)]. Par conséquent, il sera possible d'atteindre la véritable valeur de la solubilité en procédant de manière à supprimer le gradient thermique au cours du refroidissement. Dans ce but, on introduit dans le

liquide un barreau de tungstène énergiquement refroidi par une circulation d'eau (*fig.* 1). On observe alors que le lingot d'uranium est rempli de dendrites de dioxyde qui a précipité sur place (*fig.* 2). En répétant cette opération à différentes températures et en déterminant chaque fois la teneur en dioxyde du lingot, on est en mesure de tracer la courbe liquidus du système.

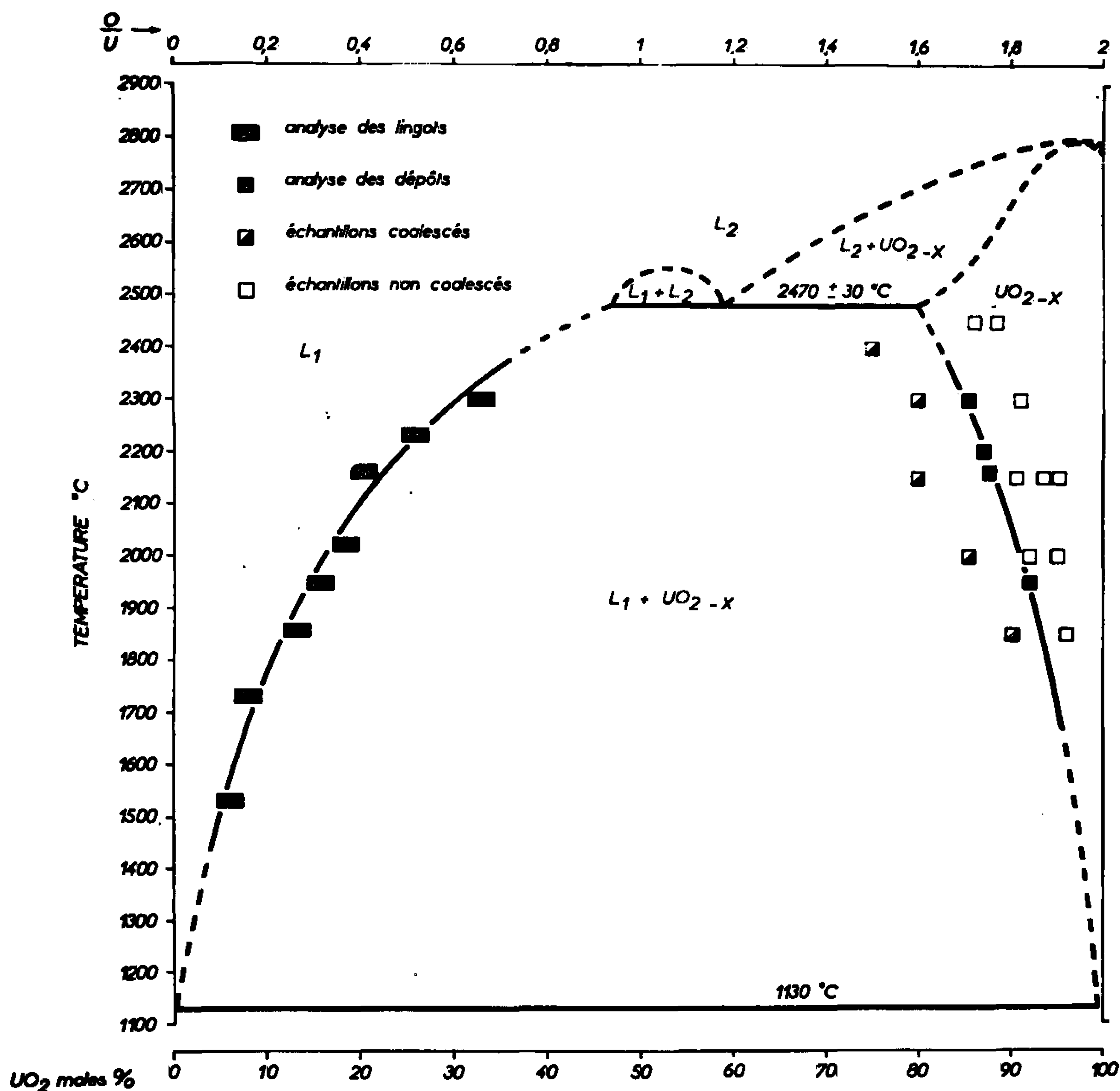


Fig. 3.

La courbe solidus a été déterminée respectivement par Edwards et Martin [3] jusqu'à 2 470°C, et par Ackermann et Rauh [4] jusqu'à 2 100°C. Nous avons pu confirmer les valeurs trouvées, par analyse chimique du dépôt formé sur le creuset. Celui-ci en effet, d'après le mécanisme proposé, n'est autre que le solide en équilibre avec le liquide à la température de ce dernier. D'autre part, en fondant à l'arc sous atmosphère d'hélium des mélanges d'uranium et de dioxyde d'uranium correspondant à des teneurs en dioxyde supérieures à 50 moles % nous avons pu retrouver

par micrographie le monotectique déjà signalé ([3]) et dont la composition se situe à environ 59 moles % de dioxyde. La température observée s'élève à 2 470 ± 30°C, en accord avec la valeur déjà publiée ([3]).

Par extrapolation des courbes liquidus et solidus jusqu'à 2 470°C, on trouve pour teneurs respectives des phases liquide et solide provenant de la décomposition monotectique 47 et 80 moles % de dioxyde.

Il est important de noter que l'existence du monotectique ne se manifeste nettement, dans les échantillons fondus à l'arc, qu'à partir d'une composition correspondant à environ 50 moles % de dioxyde, apportant ainsi une preuve supplémentaire de la position de la courbe liquidus.

Les résultats sont représentés sur la figure 3. On peut noter en particulier que le domaine d'immiscibilité est relativement restreint. Au-dessus de 2 500°C, le tracé le plus probable des courbes liquidus et solidus a été figuré en pointillé, une détermination directe paraissant au demeurant très problématique.

Un rapport détaillé sur l'établissement de ce diagramme paraîtra incessamment.

(*) Séance du 13 juin 1966.

([1]) P. L. Blum, P. Guinet et H. Vaugoyeau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3041.

([2]) G. Gray et J. C. Thompson, C.T. 2618, 1944.

([3]) R. K. Edwards et A. E. Martin, *Symposium sur la thermodynamique des matériaux nucléaires*, A.I.E.A., Vienne, 1965.

([4]) R. J. Ackermann, E. G. Rauh et M. S. Chandrasekharaiah, A.N.L. 7048.

(*Section de Métallurgie,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble, B.P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mouvements moléculaires et spectre de résonance magnétique des protons du polystyrène isotactique en solution.* Note (*) de MM. **Gilbert Weill** et **Robert Reeb**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On étudie par la méthode de saturation la variation avec la température des temps de relaxation des protons du polystyrène dans la région où la structure fine des raies des protons aromatiques présente un brusque rétrécissement. La variation correspond à une énergie d'activation d'environ 2 kcal/mole qui caractériserait la transition.

De nombreuses évidences expérimentales indiquent que le polystyrène isotactique conserve en solution à la température ordinaire une conformation locale analogue à la structure hélicoïdale qu'il adopte à l'état solide (1). Lorsqu'on élève la température, on observe par contre une

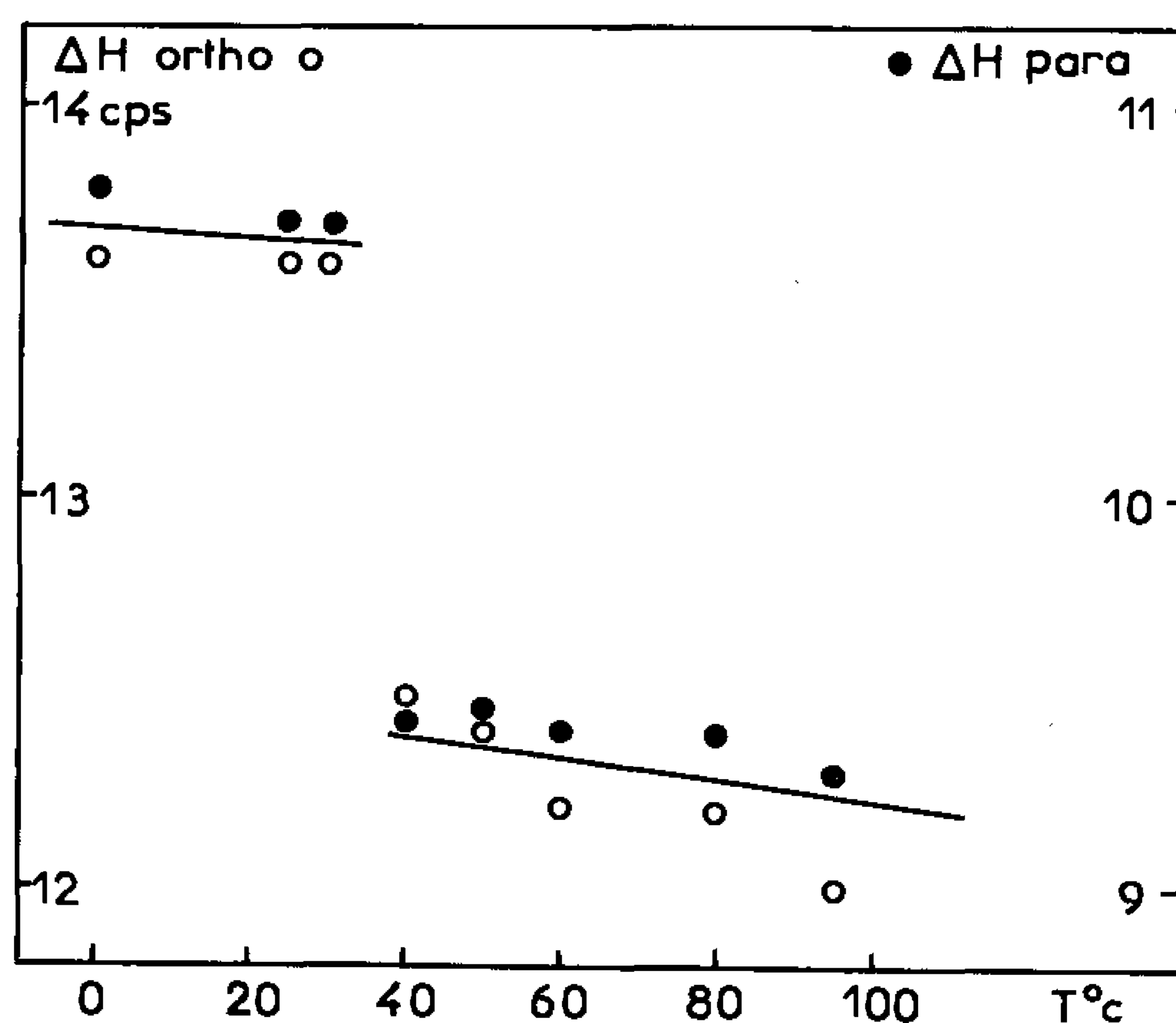


Fig. 1. — Variation de la largeur de raie avec la température.

transition vers un état plus désordonné [(2), (3), (4)]. Récemment Liu et Ullman (5) ont examiné le rétrécissement des raies de résonance magnétique des protons aromatiques du polystyrène isotactique et atactique et montré qu'il se produisait un changement brusque dans un intervalle restreint de température. Comme il apparaît simultanément une structure fine mieux résolue la détermination de la « largeur de raie » et son interprétation en terme de mouvements moléculaires est délicate. Aussi avons-nous repris ces expériences à une fréquence différente (100 Mc) et mesuré non seulement la largeur des raies mais leur second moment et le produit des temps de relaxation $T_1 T_2$. L'interprétation théorique de ces dernières grandeurs en fonction d'un temps de corrélation τ permet de mieux caractériser la mobilité relative des différents groupes porteurs de protons.

TABLEAU I.

	T (°C).							
	0.	25.	30.	40.	50.	60.	80.	95.
				Protons ortho.				
ΔH (c/s).....	13,6	13,6	13,6	12,5	12,4	12,2	12,2	12,0
$\frac{\Delta H^2}{4}$.........	–	–	46,2	–	38,4	–	–	–
$M^2 (c/s)^2$.....	–	–	67	–	45	–	–	–
$(T_1T_2)^{\frac{1}{2}}$ (s)...	0,160	0,160	0,165	0,180	0,200	0,220	0,240	0,260
				Protons méta-para.				
ΔH (c/s).....	10,8	10,7	10,7	9,54	9,46	9,40	9,40	9,30
$\frac{\Delta H^2}{4}$.........	–	–	28,6	–	22,4	–	–	21,6
$M_2 (c/s)^2$.....	–	–	38	–	33	–	–	27
$(T_1T_2)^{\frac{1}{2}}$ (s)...	0,23	0,23	0,24	0,26	0,27	0,29	0,31	0,35
				CH.				
ΔH (c/s).....	–	–	22,7	21,3	20,2	20,2	18,8	–
$\frac{\Delta H^2}{4}$.........	–	–	128,8	–	102	–	88,4	–
$M_2 (c/s)^2$.....	–	–	124	–	106	–	102	–
$(T_1T_2)^{\frac{1}{2}}$ (s)...	–	–	0,11	–	0,125	–	0,156	–
				CH_2.				
ΔH (c/s).....	–	–	23,8	19,8	21,2	19,2	16,9	–
$\frac{\Delta H^2}{4}$.........	–	–	141,6	–	98	–	71,4	–
$M_2 (c/s)^2$.....	–	–	172	–	118	–	90	–
$(T_1T_2)^{\frac{1}{2}}$ (s)...	–	–	0,08	–	0,09	–	–	0,125

Nous avons utilisé un polystyrène isotactique de faible masse ($M_w = 5000$) obtenu par dégradation ultrasonore d'un produit de masse élevée. Les spectres de solutions à 5 % dans CCl_4 ont été enregistrés sur un spectromètre Varian HA 100 et étalonnés en fréquence, soit par mesure directe soit par la technique des bandes latérales. On a vérifié que la hauteur du signal h varie avec la puissance radiofréquence suivant la loi caractéristique d'une raie homogène $h = KH_1 (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{-1}$. On détermine ainsi le produit $T_1 T_2$ si l'on mesure H_1, soit directement par la méthode d'Anderson [6], soit par un étalonnage sur des solutions aqueuses d'ions paramagnétiques dont les temps de relaxation sont connus et de l'ordre de grandeur de ceux à mesurer. Dans le cas des protons aromatiques la mesure directe de T_1 par la méthode de retour de saturation montre que T_1 et T_2 ne diffèrent pas aux erreurs d'expérience près.

L'ensemble des résultats obtenus sur le polymère isotactique est rassemblé dans le tableau I où ΔH est la largeur à mi-hauteur et M_2 le second moment.

On remarquera la variation brutale, accompagnée en fait de l'apparition d'une structure bien résolue, de la largeur de raie au voisinage de 40°C (*fig.* 1). L'accord avec les valeurs absolues de Liu et Ullman est excellent malgré la mauvaise définition de la « largeur à mi-hauteur » et le changement de fréquence, la différence des températures de transition pouvant être attribuée à la différence de masse moléculaire ou de fréquence.

Le second moment des raies et le produit $T_1 T_2$ ne présentent par contre aucune variation brutale dans le même domaine de température. Si l'on attribue la valeur de T_1 observée sur les protons méta, para à un mécanisme de relaxation dipolaire lié à la rotation du noyau, on peut calculer un temps

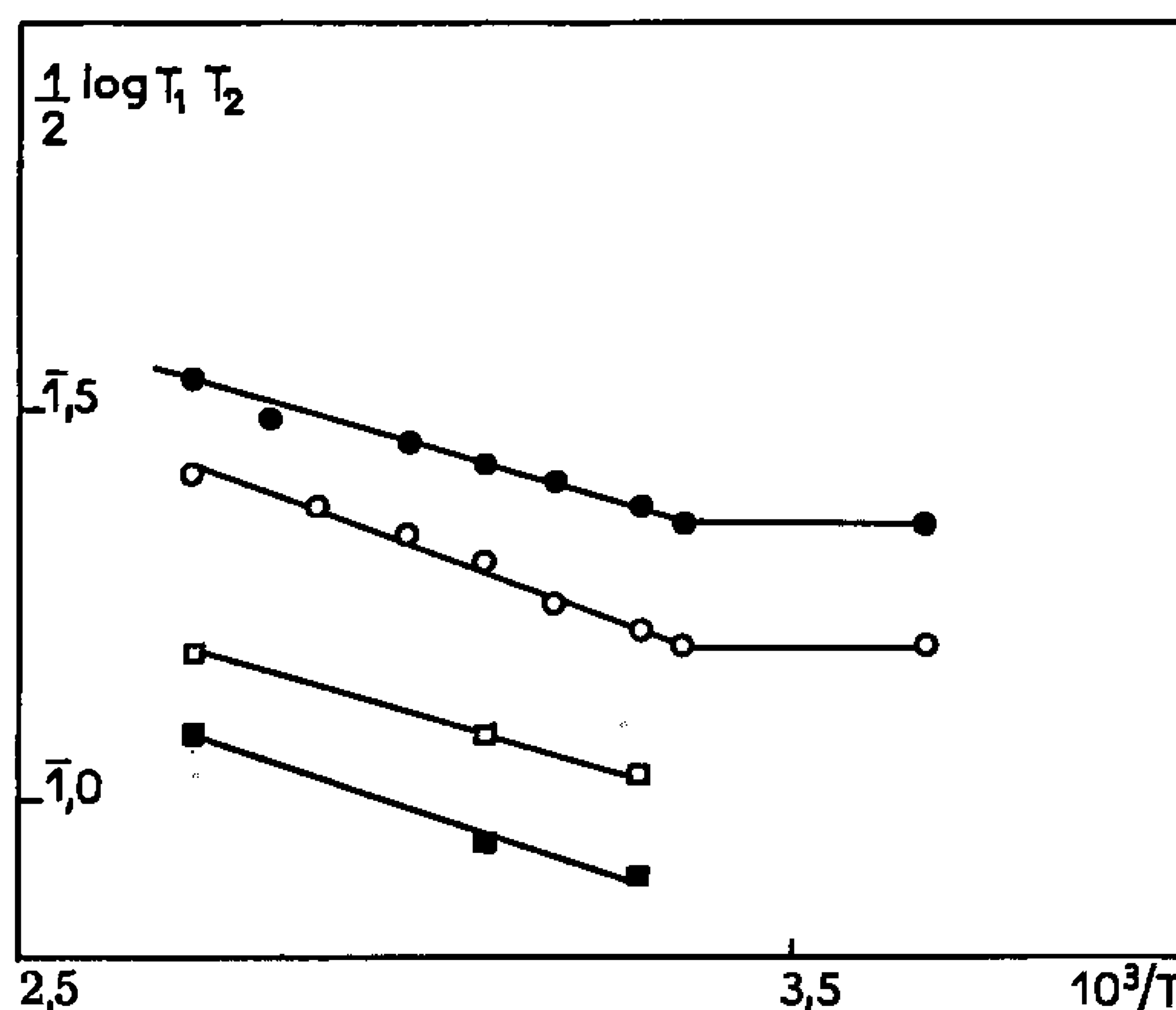


Fig. 2. — Variation du temps de relaxation avec la température.

de corrélation associé à ce mouvement d'environ 4.10^{-10} s, assez petit pour justifier l'égalité de T_1 et de T_2. Si l'on admet alors que $(T_1 T_2)^{-1/2}$ est proportionnel à τ on peut déterminer sur un diagramme $\log T_1 T_2$ en fonction de $1/T$ l'énergie d'activation associée au mouvement responsable de la relaxation. On remarque (*fig.* 2) qu'elle est identique pour tous les protons de la molécule et voisine de 2 kcal/mole. Cette valeur est proche de celle obtenue à partir des variations du spectre ultraviolet en fonction de la température et peut être considérée comme une valeur de l'énergie de stabilisation de la configuration hélicoïdale ([4]).

(*) Séance du 27 juin 1966.

([1]) T. Onuschi et S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2320.
([2]) C. Reiss et H. Benoit, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 268.
([3]) G. Weill et C. Reiss, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2816.
([4]) C. Reiss, *Thèse*, Strasbourg, 1965.
([5]) Kano Jen Liu et R. Ullman, *Polymer.*, 6, 1965, p. 100.
([6]) W. Anderson, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 151.

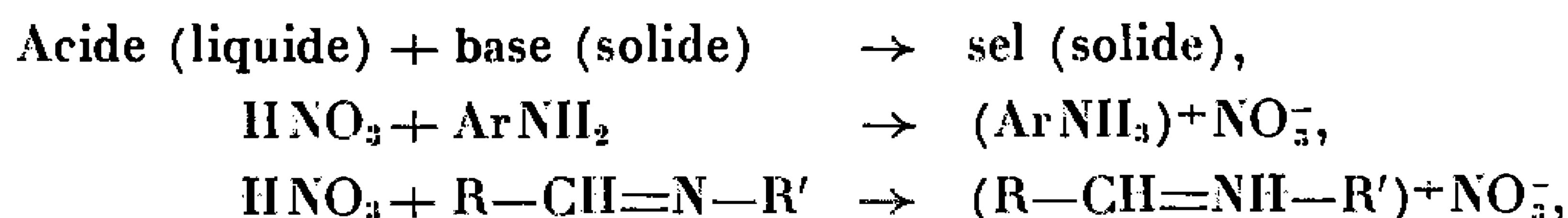
(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mécanisme de l'inflammation hypergolique avec l'acide nitrique comme comburant.* Note (*) de MM. **Michel L. Bernard**, **Michel Granet** et Mlle **Danièle Veyssière**, transmise par M. Paul Pascal.

On a interprété les lois empiriques reliant le délai d'inflammation d'un combustible solide par l'acide nitrique fumant au diamètre des grains de combustible. L'inflammation hypergolique liquide-solide paraît contrôlée par une réaction primaire de germination d'un produit intermédiaire susceptible de décomposition ultérieure engendrant la flamme.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons rapporté les lois obtenues reliant le délai d'inflammation d'un combustible solide par l'acide nitrique fumant au diamètre des grains de combustible. Pour interpréter ces lois, nous avons admis un mécanisme de germination.

Une partie du système réagit selon des réactions primaires exothermiques. Avec les composés organiques étudiés, on suppose que ces réactions donnent lieu transitoirement à la formation d'un sel avec l'acide nitrique.



$$\text{Acide (liquide)} + \text{base (solide)} \rightarrow \text{sel (solide)},$$
$$HNO_3 + ArNH_2 \rightarrow (ArNH_3)^+NO_3^-,$$
$$HNO_3 + R{-}CH{=}N{-}R' \rightarrow (R{-}CH{=}NH{-}R')^+NO_3^-,$$

le système étant supposé adiabatique la chaleur dégagée par la réaction s'accumule localement dans le composé formé et le porte à une température critique de décomposition T_0; cette décomposition conduisant à la flamme.

Le phénomène global peut se schématiser de la façon suivante :



$$\text{solide} + \text{liquide} \xrightarrow{\text{lent}} \text{solide} \xrightarrow{\text{rapide}} \text{produits gazeux} \xrightarrow{\text{rapide}} \text{flamme}.$$

On peut considérer, à la limite, que la première étape est limitative du phénomène global que constitue l'inflammation hypergolique.

Or si le système est adiabatique, l'élévation de température, si elle reste comprise entre certaines limites, est proportionnelle à la chaleur dégagée uniformément dans le système. Le système de détection de la réaction utilisé (cellule photosensible aux infrarouges) qui donne une valeur relative de la chaleur dégagée dans le système à partir d'un certain taux jusqu'à l'inflammation est donc une mesure du taux d'avancement de la réaction primaire qui engendre ce dégagement de chaleur.

Au moment de l'inflammation, on a :

$(1-\alpha)_I = (f(P_0, T_0, d, \tau, \ldots) = \text{Cte}$ pour un système donné;

$(1-\alpha)_I =$ degré d'avancement de la réaction hypergolique au moment de l'allumage;

P_0, pression initiale;

T_0, température initiale;

d , diamètre initial des grains;

τ, délai d'inflammation.

Nous supposerons d'autre part que les grains sont assimilables à des sphères de rayons moyens r_0 pour une poudre de granulométrie donnée. La variation du rapport de mélange combustible-comburant n'ayant pas d'influence sensible sur le délai d'inflammation, on peut considérer que la réaction hypergolique s'effectue à l'échelle du grain.

Le problème cinétique à analyser se ramène donc à celui de l'attaque d'un grain sphérique combustible par un comburant liquide.

Nous avons passé en revue les différents types de cinétique hétérogène susceptibles d'être considérés pour interpréter nos résultats. On sait que ces réactions se classent en deux grandes catégories. Dans la première catégorie, la réaction est contrôlée par la diffusion des réactifs vers l'interface réactionnelle. Dans la seconde, la réaction est commandée par la formation et le déplacement de l'interface.

Dans le premier cas, la diffusion semble donner lieu à un processus trop lent (exemple de l'oxydation des métaux) pour pouvoir permettre l'interprétation des phénomènes d'inflammation hypergolique. D'ailleurs un tel mécanisme conduirait à une loi du type $\tau = K d^2$.

Dans le second cas, la réaction s'effectue à partir de centres actifs à la surface du solide à partir desquels la transformation progresse. Parmi les différents modes de progression de la réaction (germination, loi de Mampel, loi de Prout et Tompkins), nous avons retenu le mode de progression par germination ([2]). Ces phénomènes de germination sont en effet les premiers à intervenir à la suite du contact des deux phases : les temps de réaction étant très courts, il est logique de penser que ce sont ces mêmes phénomènes qui régissent la vitesse de la réaction hypergolique. Nous allons voir que ce point de vue est parfaitement justifié.

Si l'on admet que la croissance des germes est constante dans le temps et uniforme dans toutes les directions, on peut en tirer l'expression générale du phénomène de germination

$$1 - \alpha = K t^n,$$

$1 - \alpha$, degré d'avancement de la réaction;

n, un exposant qui tient compte du nombre d'étapes relatives à la formation des germes et de leur développement dans une, deux ou trois directions;

t, temps;

K, constante cinétique.

Nous avons considéré le cas de la germination instantanée, suivie de croissance bidimensionnelle des germes.

En supposant le volume initial des germes nul, le volume ΔV des germes au temps t s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta V = n \pi \varepsilon x^2,$$

n, $n_0 S_0$ nombre de germes au temps t;
x, rayon d'un germe au temps t;
ε, épaisseur d'une couche monomoléculaire de germes.

Pour des valeurs faibles du taux d'avancement de la réaction et en admettant que le volume des phases solides ne change pas pendant la réaction, l'expression de $(1-\alpha)$ peut se mettre sous la forme

$$1-\alpha=\frac{\Delta V}{V_0}=\frac{n_0 S_0 \pi x^2 \varepsilon}{V_0}.$$

La vitesse de croissance des germes est supposée constante dans les directions de propagation et le temps de latence des germes négligeable, d'où

$$\text{(I)} \qquad \frac{dx}{dt}=K_1 \quad \text{soit} \quad x=K_1 t.$$

K_1, constante cinétique dépendant de la température.

L'expression du taux d'avancement devient

$$1-\alpha=\frac{3 n_0 \pi \varepsilon k_1^2 t^2}{r_0},$$

au temps $t=\tau$, on a $(1-\alpha)_1=$ Cte, d'où l'on peut écrire

$$\tau=\sqrt{\frac{(1-\alpha)_1}{3 n_0 \pi \varepsilon}}\,\frac{1}{K_1}\,r_0^{\frac{1}{2}}=K r_0^{\frac{1}{2}},$$

on retrouve ainsi la loi expérimentale obtenue pour les deux composés organiques étudiés ([1]).

Cette théorie implique l'existence d'une interface réactionnelle se déplaçant dans un milieu à température constante. Ceci est vraisemblablement le cas pour les deux combustibles étudiés qui fondent à basse température (température d'équilibre solide-liquide). Dans certaines conditions expérimentales ou avec des combustibles peu fusibles, l'approximation (I) n'est plus valable et l'on doit introduire les coefficients de la cinétique adiabatique.

Les études se poursuivent en vue de généraliser la théorie à d'autres systèmes hypergoliques.

(*) Séance du 16 mai 1966.

([1]) M. L. Bernard, Mlle D. Veyssiere et M. Granet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1641.
([2]) W. E. Garner, *Chemistry on the solid state*, Butterwords Scientific Publications, 1955.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

CATALYSE. — *Cinétique du microréacteur catalytique chromatographique.* Note (*) de M. **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

Un calcul cinétique simple montre que le taux de conversion dépendra de la forme du signal d'injection ([1]) sauf dans les cas particuliers de réactions d'ordre cinétique 0 et 1.

Le microréacteur catalytique chromatographique introduit dans la pratique par Emmett et coll. ([2]) est utilisé, en raison de sa simplicité et de sa rapidité, par de nombreux chercheurs dans le domaine de la catalyse de contact.

Le réacteur R (*fig.* 1) renfermant une petite quantité de catalyseur est traversé par un débit F de gaz porteur qui alimente la colonne C de l'appareil de chromatographie en phase gaz suivie du détecteur D.

On injecte par la microseringue S une faible quantité de réactif A à l'entrée du réacteur, et l'on observe quelques instants plus tard le chromatogramme résultant de la séparation dans C des produits de la réaction.

Par un réglage approprié des débits et des masses de catalyseur et de réactif, on peut obtenir, dans la limite de sensibilité de la chromatographie, une conversion de A aussi petite qu'on veut, ce qui devrait permettre la mesure de la vitesse initiale de la réaction catalytique :



que nous supposons pour simplifier, d'ordre cinétique α :

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)^{\alpha}. \quad (1)$$

Le problème est de déterminer au moyen de ce montage les valeurs de la constante de vitesse k et de l'ordre α, pour la température T connue du réacteur.

Dans la méthode classique, on donne à la concentration (A) une valeur connue et détermine la vitesse initiale v en extrapolant à temps de contact nul (débit infini) la vitesse moyenne définie par

$$v = \frac{\Delta n}{\Delta t}\frac{1}{V},$$

Δn, nombre de moles de A disparues dans le temps Δt;
V, volume du lit de catalyseur.

La relation entre v et (A) donne k et α.

Dans le cas présent, l'injection de n_0 moles de A correspond à l'entrée du réacteur à un signal de concentration (*fig.* 2) de longueur l et de volume sl, assez petit pour ne pas perturber sensiblement le débit gazeux total F.

Supposons que l'écoulement du gaz se fasse par tranches parallèles (absence de diffusion longitudinale) et sans variation de volume (gradient de pression négligeable) : chaque tranche dx du signal séjourne dans le lit de catalyseur pendant un temps t défini par

$$t = \frac{V}{F}. \tag{2}$$

On recueille à la sortie n moles de A, ce qui permet de définir une vitesse de réaction

$$v = \frac{n_0 - n}{Vt} \tag{3}$$

et par suite une vitesse initiale par extrapolation aux grandes valeurs du débit F.

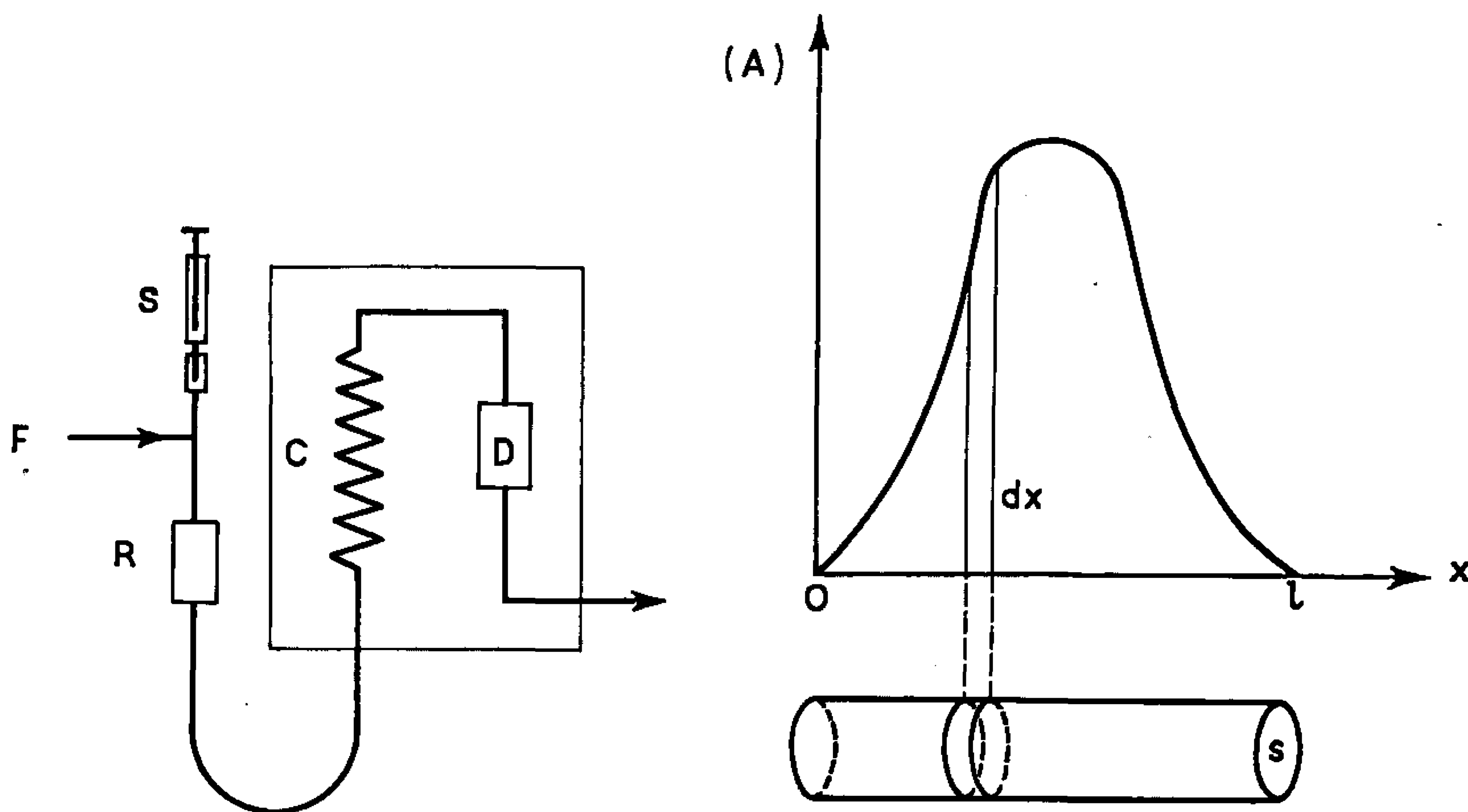


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Microréacteur catalytique chromatographique.

Fig. 2. — Le signal d'injection au niveau du réacteur.

Il est beaucoup plus difficile de définir la concentration effective de A qui lui correspond; on peut essayer de prendre la concentration moyenne

$$(A)_m = \frac{n_0}{sl} \quad \text{ou} \quad \frac{n_0}{F\delta}, \tag{4}$$

si δ est la durée de l'injection de A.

Nous nous proposons de rechercher si la relation entre v définie par (3) et $(A)_m$ défini par (4) permettra de calculer k et α.

A chaque instant, le nombre total de moles de A est donné par

$$n = s\int_0^l (A)\, dx.$$

Dans la traversée du réacteur, dn moles ont disparu dans la tranche dx, avec la vitesse initiale de réaction correspondnat à la concentration (A) dans cette tranche à l'entrée

$$-dn = k(\mathrm{A})^{\alpha} ts\,dx,$$

d'où

$$n_0 - n = kst \int_0^l (\mathrm{A})\,dx.$$

La vitesse de réaction observée, compte tenu de sa définition par (3), sera donc

$$v = \frac{ks}{\mathrm{V}} \int_0^l (\mathrm{A})^{\alpha}\,dx.$$

Le rapport entre v et $(\mathrm{A})_m^{\alpha}$ qui devrait être égal à k, est en fait

$$k' = k\frac{sl}{\mathrm{V}} \frac{\displaystyle\int_0^l (\mathrm{A})^{\alpha} \frac{dx}{l}}{\left[\displaystyle\int_0^l (\mathrm{A}) \frac{dx}{l}\right]^{\alpha}}, \tag{5}$$

Ce rapport dépend donc en général de la forme et de la longueur du signal. Le premier terme (sl/V) est le rapport du volume du signal injecté (volume mesuré à la température du réacteur, T) au volume de lit catalytique.

Le deuxième terme (rapport des intégrales) change avec la forme du signal et l'ordre α de la réaction.

On peut tout de suite remarquer qu'il prend la valeur $r = 1$ lorsque $\alpha = 0$ ou $\alpha = 1$. Dans ces deux cas, (5) se réduit à

$$k' = k\frac{sl}{\mathrm{V}} \qquad (\alpha = 0 \text{ ou } 1)$$

La pseudo-constante de vitesse k' doit être corrigée par un facteur égal au rapport du volume du lit de catalyseur au volume du signal d'injection, ou encore au rapport des longueurs correspondantes, ou encore des temps t et δ.

Dans le cas général, on peut démontrer mathématiquement que, quelle que soit la forme du signal, ce terme r est supérieur à l'unité lorsque α est plus grand que 1, et inférieur à l'unité lorsque α est plus petit que 1.

Le calcul numérique pour un signal triangulaire donne

α.	r.
0	1
0,5	0,8
1	1
2	1,36

Enfin, il est égal à l'unité quel que soit α si le signal d'injection est un signal carré (A) = Cte, mais on voit mal quel dispositif d'injection permettrait de réaliser un tel signal.

La théorie qui précède serait aisément généralisable aux cas où le gaz porteur est lui-même un réactif (par exemple, hydrogène pour une réaction d'hydrogénation, oxygène pour une réaction d'oxydation).

Un calcul de ce genre a été fait (⁶) dans le cas assez différent où la colonne chromatographique et le réacteur ne font qu'un, et appliqué à la réaction



$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3\,H_2.$$

Il existe peu d'exemples d'application simultanée à la même réaction de la technique classique et de la technique d'injection. L'oxydation du méthane dans un grand excès d'air sur l'oxyde de cobalt ([3]) a un ordre voisin de l'unité; les mesures d'énergie d'activation au microréacteur chromatographique de Anderson et coll. ([4]) sont en bon accord avec les nôtres ([3]) obtenues par la méthode classique. Récemment, Schwab et coll. ([5]) ont montré l'accord des deux techniques pour la décomposition du méthanol sur l'argent, qui est aussi du premier ordre.

Ces remarques ne paraissent pas inutiles au moment où la technique d'Emmett trouve un nombre toujours croissant d'adeptes.

M. le Professeur Parreau, de l'Institut de Mathématiques de Lille, nous a signalé l'application de l'inégalité de Hölder à l'équation (5).

(*) Séance du 13 juin 1966.

(1) *Voir* la figure 2.

(2) R. J. Kokes, H. Tobins et P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5860.

(3) J. E. Germain, P. Spender et J. P. Beaufils, *Bull.* 3158, 1965.

(4) R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feeman et L. J. E. Hoffer, *Ind. Engng. Chem.*, 1, nº 3, 1961, p. 152.

(5) G. M. Schwab et A. M. Watson, *J. Catalysis*, 4, 1965, p. 1970.

(6) G. A. Gaziev, V. Y. Filinovskii et M. I. Yanovskii, *Kin. i. Katal.*, 4, 1963, p. 688; *Chem. Abst.*, 60, 1964, p. 8.

(*Groupe de Catalyse : Laboratoire associé au C.N.R.S., Service de Chimie générale de la Faculté des Sciences, 103, rue Barthélémy-Delespaul, Lille, Nord.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des cinétiques de mise en ordre d'alliages fer-nickel par mesures de résistivité.* Note (*) de MM. **Philippe Brosson**, **André Marchand** et Mme **Marie-Françoise Farges**, transmise par M. Louis Néel.

L'établissement de l'ordre du type Au Cu dans les alliages fer-nickel est étudié par mesures de résistivité électrique. Les variations exponentielles de résistivité observées en fin de cinétique sont discutées en se référant aux modèles de Nagy et Vineyard. On étudie également les valeurs de la résistivité de divers alliages en fonction de la température.

L'ordre à longue distance du type AuCu dans les alliages de fer-nickel irradiés aux neutrons au-dessous de la température critique a été mis en évidence précédemment ([1]). Nous avons étudié les cinétiques de mise en ordre par mesure de résistivité sur des fils polycristallins. Ces fils d'alliage fer-nickel ont été irradiés aux neutrons dans la pile *Siloé* dans un flux instantané de $9{,}5.10^{12}$ n/cm²/s en neutrons rapides (énergie supérieure à 1 MeV).

Nous avons décomposé les cinétiques en deux phases comme le propose Nagy ([2]) pour l'alliage $AuCu_3$. Afin de pouvoir comparer les cinétiques dans différents flux instantanés, nous avons remplacé le temps par le flux intégré (*fig.* 1 *a*). Ceci n'est valable que pour des flux instantanés assez voisins, mais nous n'avons observé qu'une légère variation entre deux cinétiques pour des flux instantanés différents d'un facteur 5. Nous avons cherché comme Nagy à représenter les fins de cinétiques par une loi exponentielle de la forme

$$\rho = \rho_\infty + B e^{-\frac{\Phi_i}{\varphi}},$$

Φ_i est le flux intégré de neutrons;
φ est la constante de flux intégré;
ρ_∞ est la résistivité de l'alliage lorsque l'ordre à l'équilibre est atteint, c'est-à-dire au bout d'un temps infini.

Au cours de la première phase, on écrira alors

$$\rho = B_1(\Phi_i) + \rho_\infty + B e^{-\frac{\Phi_i}{\varphi}},$$

$B_1(\Phi_i)$ tendant vers zéro à la fin de cette première phase.

La mesure directe de ρ_∞ serait pratiquement impossible, le degré d'ordre à l'équilibre étant beaucoup trop long à atteindre. Mais il est possible de déterminer φ et ρ_∞ à partir de ces cinétiques (*fig.* 1 *b* et 2). Nous avons ainsi obtenu les valeurs de ρ_∞ (*fig.* 2) pour les alliages fer-nickel de compositions atomiques suivantes : Fe (63 %) Ni (37 %), Fe (50 %) Ni (50 %), Fe (45 %) Ni (55 %), Fe (40 %) Ni (60 %). Pour ce dernier alliage, Fe (40 %) Ni (60 %), l'existence simultanée de deux types d'ordre FeNi ($L1_0$) et $FeNi_3$ ($L1_2$) a été mise en évidence ([3]).

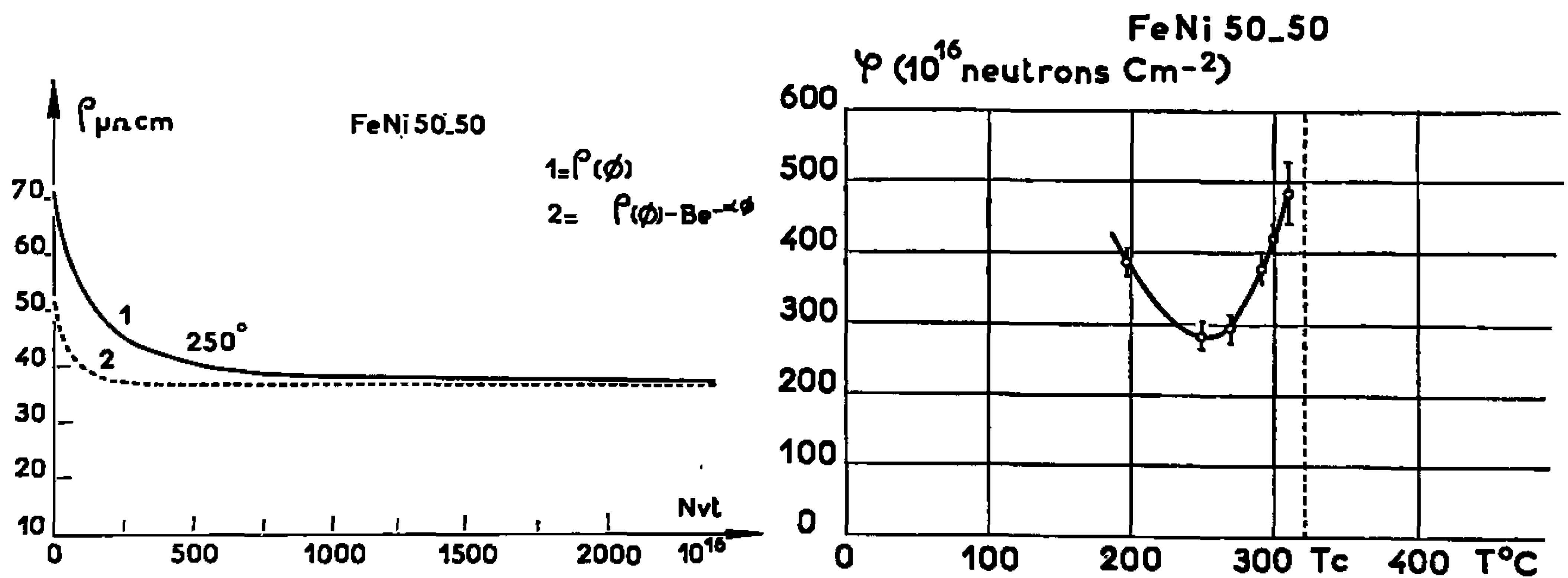


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Fig. 1 *a*. — Cinétique de résistivité au-dessous de la température critique.

Fig. 1 *b*. — Constante de flux intégré $\varphi = 1/\alpha$ des cinétiques de résistivité.

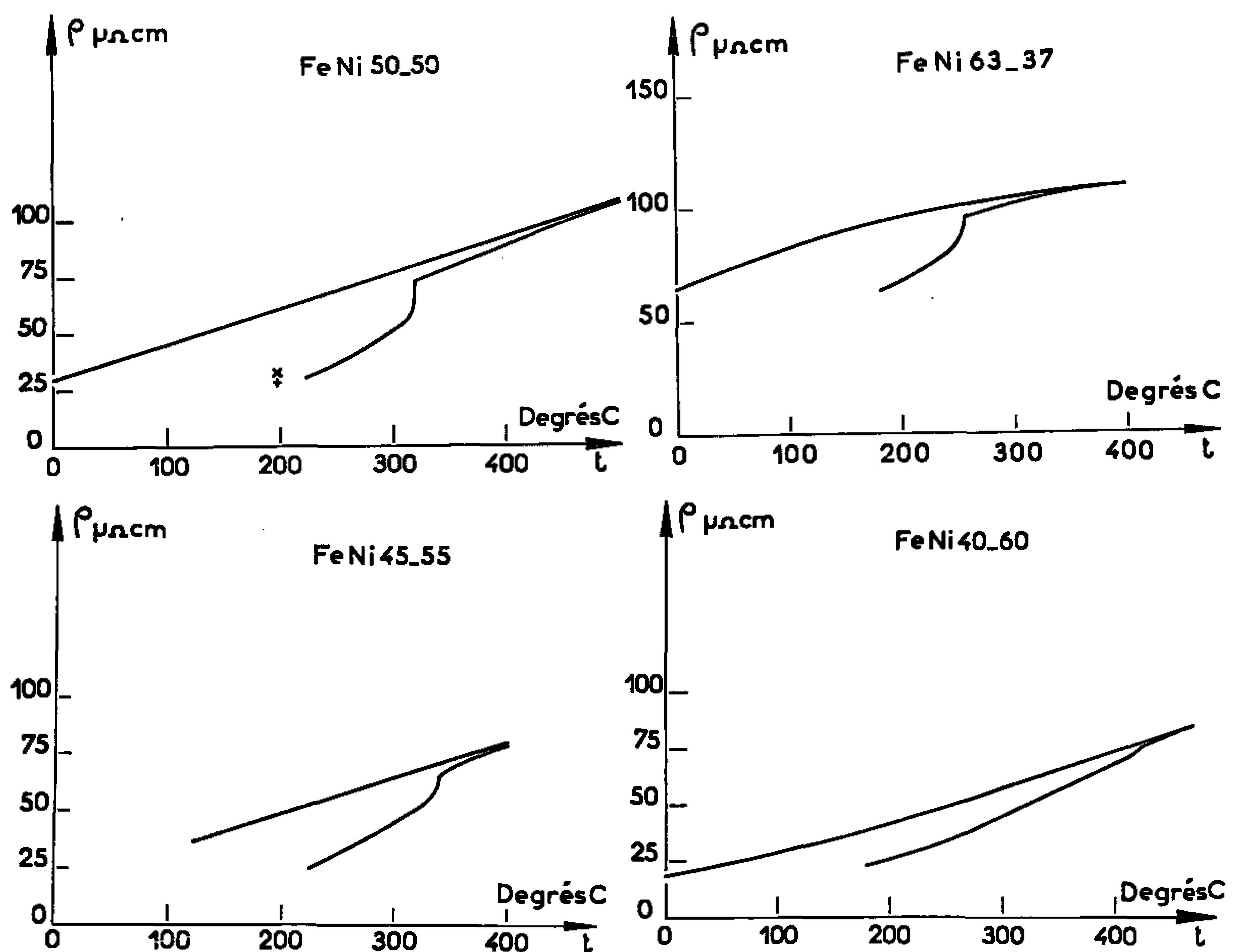


Fig. 2. — Résistivité de l'alliage ordonné et désordonné.

A partir d'un flux intégré de $1{,}5.10^{18}$ n. v. t., les cinétiques observées expérimentalement suivent avec une bonne approximation une loi exponentielle.

Nagy propose un établissement de l'ordre en deux phases.

Dans une première phase des petits domaines ordonnés (embryons) existant à l'état stable au-dessous de la température critique se mul-

tiplient. Dans une deuxième phase, l'ordre s'établit par croissance des domaines ordonnés et la grandeur des domaines tend vers une limite finie, l'ordre à l'intérieur des domaines restant constant. La diminution exponentielle de la résistivité au cours de la deuxième phase serait due selon Nagy à une croissance exponentielle de la dimension des domaines, la résistivité étant due aux diffusions des électrons de conduction par les parois de domaines.

Vineyard ([4]) dans une étude théorique suppose un modèle homogène et calcule la vitesse d'établissement de l'ordre à longue distance dans l'approximation du type Bragg-Williams. L'état d'ordre est décrit par un paramètre d'ordre à longue distance S. Les phénomènes de nucléation et de croissance de domaines ne sont pas considérés.

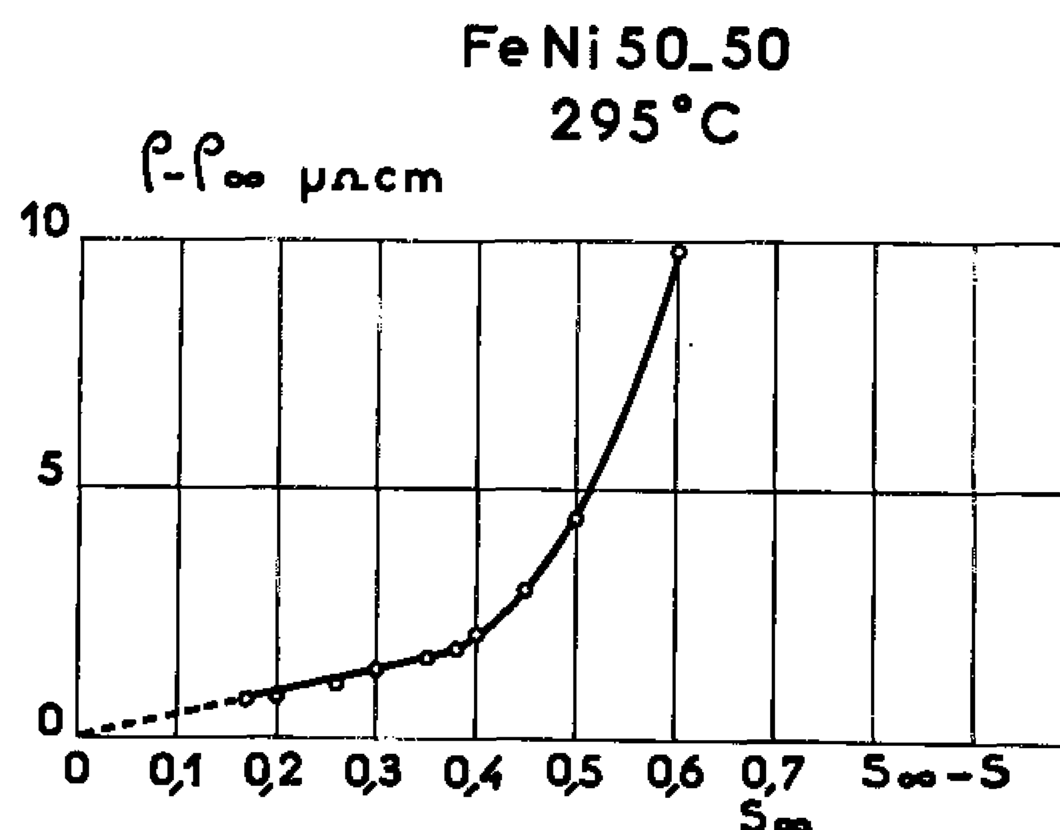


Fig. 3. — Variation de la résistivité mesurée au cours d'une cinétique isotherme en fonction du paramètre d'ordre à longue distance déterminé par rayons X.

Vineyard prévoit une variation exponentielle de l'ordre au voisinage de l'équilibre en admettant que dS/dt (S) est une fonction linéaire de S au voisinage de S_∞, on obtient alors

$$S - S_\infty = - A^{-\frac{t}{\tau}},$$

τ est une constante de temps dépendant de la température et de l'alliage.

Pour suivre ce modèle, nous devons décrire l'alliage par un seul domaine à l'intérieur duquel le potentiel cristallin deviendrait plus régulier au cours de l'établissement de l'ordre. La contribution à la résistivité du désordre cristallin ne dépendrait alors que de S.

En comparant les mesures expérimentales du paramètre d'ordre à longue distance ([5]) et de la résistivité en fonction du flux intégré à une température donnée, on constate des variations linéaires de $\rho(S)$ dans un petit domaine d'évolution de S (*fig.* 3) de la forme

$$\rho - \rho_\infty = - K (S - S_\infty).$$

Nous noterons que l'étude des vitesses de mise en ordre calculées par Vineyard permet de prévoir un maximum de cette vitesse à une température un peu inférieure à la température critique, ce qui est en accord avec nos expériences (*fig.* 1 *b*).

Il semble qu'il existe bien des domaines ordonnés dont les dimensions augmentent au cours de l'établissement de l'ordre, mais aussi que l'ordre croît à l'intérieur des domaines. Des conclusions identiques sont obtenues à partir d'études magnétiques et de diffraction de rayons X ([6]).

Nous avons également étudié les valeurs limites de la résistivité (*fig.* 2). La confrontation des résultats expérimentaux avec des résultats théoriques est difficile. En effet, les valeurs limites expérimentales de la résistivité sont obtenues pour des températures supérieures à 225°C donc pour des valeurs de T/T_c, dans le cas de l'alliage FeNi 50-50, supérieures à 0,84. L'intervalle de température que l'on peut étudier est donc faible. D'autre part les études théoriques [([7]), ([8])] sont effectuées toutes deux dans les cas c. c. c. AB ou c. f. c. AB_3. Malgré tout, ces études admettent des diminutions de résistivité en $1 - S^2$ avec un terme correctif important dans la région de la température critique et l'existence de ce terme expliquerait bien la variation rapide de résistivité juste au-dessous de la température critique.

(*) Séance du 13 juin 1966.

([1]) J. Paulevé, D. Dautreppe, J. Laugier et L. Néel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 565.

([2]) E. Nagy et I. Nagy, *Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1605.

([3]) A. Marchand, *Thèse*, 1966, Laboratoire de Physique du Solide, C. E. N., Grenoble.

([4]) G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 981.

([5]) J. Laugier, Communication particulière.

([6]) J. Paulevé, K. Krebs, A. Chamberod et J. Laugier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2439.

([7]) M. T. Beal, *Thèse*, 1963, Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences d'Orsay, Rapport C. E. A. n° 2304.

([8]) Corciovei, *Stu. Verc. Fiz. Romin*, 10, 1959, p. 1-117 (traduction C. E. A. X 298).

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude de l'autodiffusion du plutonium en phase* ε. Note (*) de M. **Michel Dupuy**, présentée par M. Francis Perrin.

Les coefficients d'autodiffusion du plutonium en phase ε obéissent à la loi $D = 2{,}2 . 10^{-2} (\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) \exp [(-18{,}5 \text{ kcal/mole})/RT]$.

On a choisi le plutonium 240 (émetteur de rayonnement X) comme traceur radioactif. Nous utilisons donc du plutonium, soit pauvre en ^{240}Pu (teneur isotopique : 1 %), soit riche en ^{240}Pu (8 %). Les spectres d'émission de ces deux plutoniums ont été étudiés par spectrographie γ à l'aide d'un

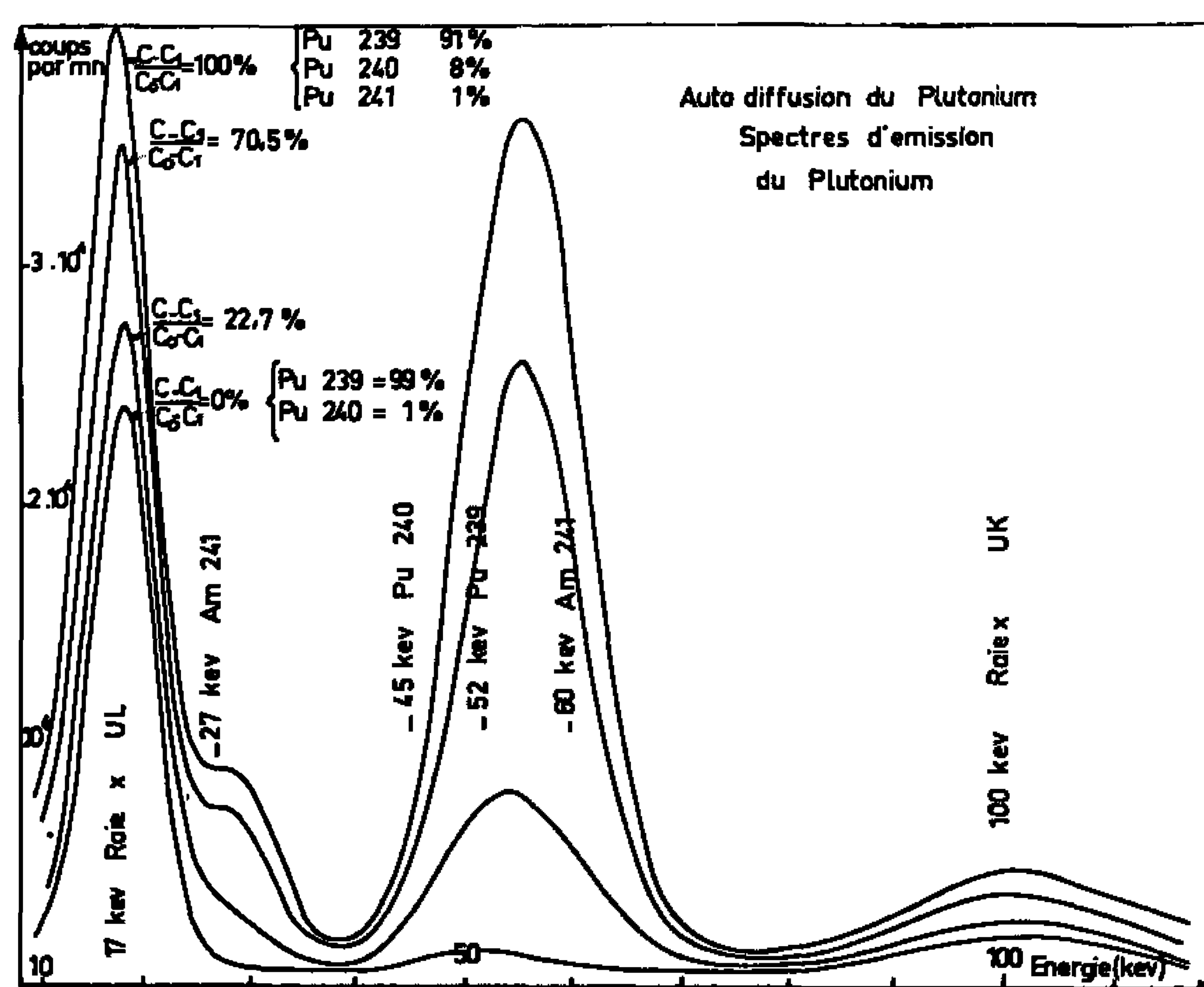


Fig. 1.

compteur à scintillations. La figure 1 montre que l'activité du plutonium riche en ^{240}Pu est double de celle du plutonium pauvre, dans la bande d'énergie de 17 keV.

Les couples de diffusion sont préparés de la manière suivante : des pastilles de 5 mm de diamètre et 3 mm de hauteur sont usinées dans les plutoniums pauvre et riche, polies mécaniquement jusqu'au diamant 0,25 μ, puis soudées par recuit en phase θ dans une presse à vis. Les traitements de diffusion sont effectués en ampoules scellées, sous pression atmosphérique d'argon, en phase ε cubique centrée. Les températures sont comprises entre 500 et 612°C et les temps de recuit entre 37,5 mn et 10 h (tableau I).

TABLEAU I.

	Températures (°C).			
	500.	538.	572.	612.
Durée	10 h	2 h	1 h	37,5 mn
$D(\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$1{,}2.10^{-7}$	$2{,}6.10^{-7}$	$3{,}7.10^{-7}$	$5{,}7.10^{-7}$

Les couples de diffusion sont alors abrasés avec une rectifieuse, parallèlement à l'interface de collage. Les épaisseurs enlevées sont mesurées à l'aide d'un comparateur avec une précision de 3 μ pour des passes de l'ordre de 2/10 de millimètre. Après chaque abrasion, nous déterminons le spectre d'émission de la face rectifiée et notons plus particulièrement son activité X dans la bande d'énergie de 17 keV. La teneur relative en ^{240}Pu est déterminée par la méthode de Gruzin généralisée [cas d'un

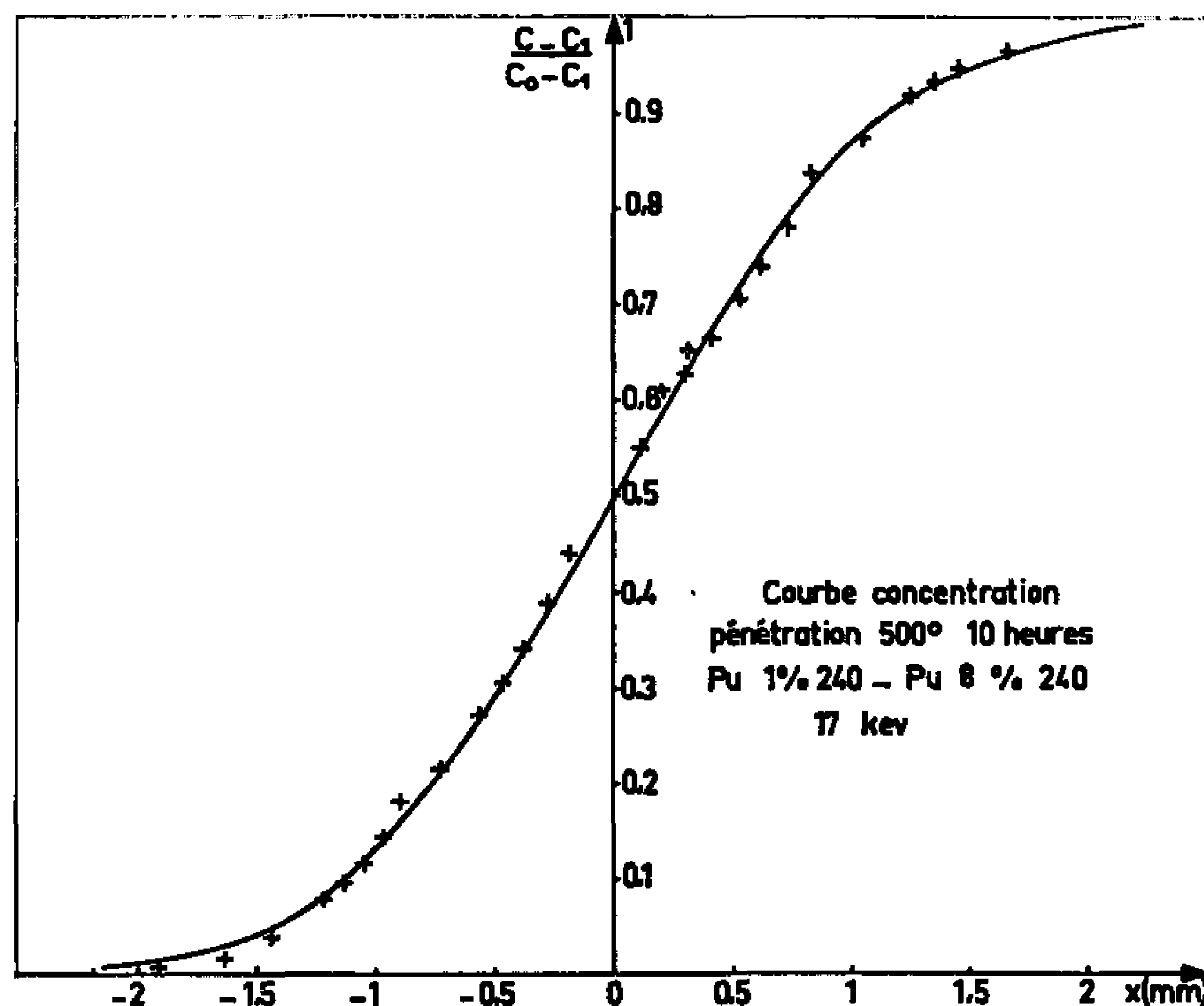


Fig. 2.

rayonnement de faible énergie (17 keV) fortement absorbé ($\mu = 1000\ \text{cm}^{-1}$)]. La concentration relative en ^{240}Pu de la surface abrasée est donc

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = k\frac{I - I_1}{I_0 - I_1} \quad [(^1), (^2)] \quad (\textit{fig. } 1),$$

avec C, concentration atomique en ^{240}Pu de la surface abrasée; I, activité de cette surface dans la bande d'énergie de 17 keV; C_0, concentration atomique en ^{240}Pu du plutonium riche en 240; I_0, activité de ce plutonium dans la bande de 17 keV; C_1, concentration atomique en ^{240}Pu du plutonium pauvre en 240; I_1, activité de ce plutonium dans la bande de 17 keV; *k*, coefficient de proportionnalité.

Dans tous les cas, la surface émissive est délimitée au moyen d'un diaphragme de 3 mm de diamètre disposé au centre de la face de l'échantillon afin d'éliminer l'influence de la diffusion superficielle.

Pour le calcul des coefficients de diffusion, nous avons utilisé l'équation (*fig.* 2) :

(1) $$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \frac{1}{2}\left[1 + \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right];$$

avec

$$\text{erf}\,U = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^U e^{-v^2}\, dv$$

avec x, distance de pénétration en phase ε à partir de l'interface; D, coefficient de diffusion; t, temps de recuit; v, variable d'intégration.

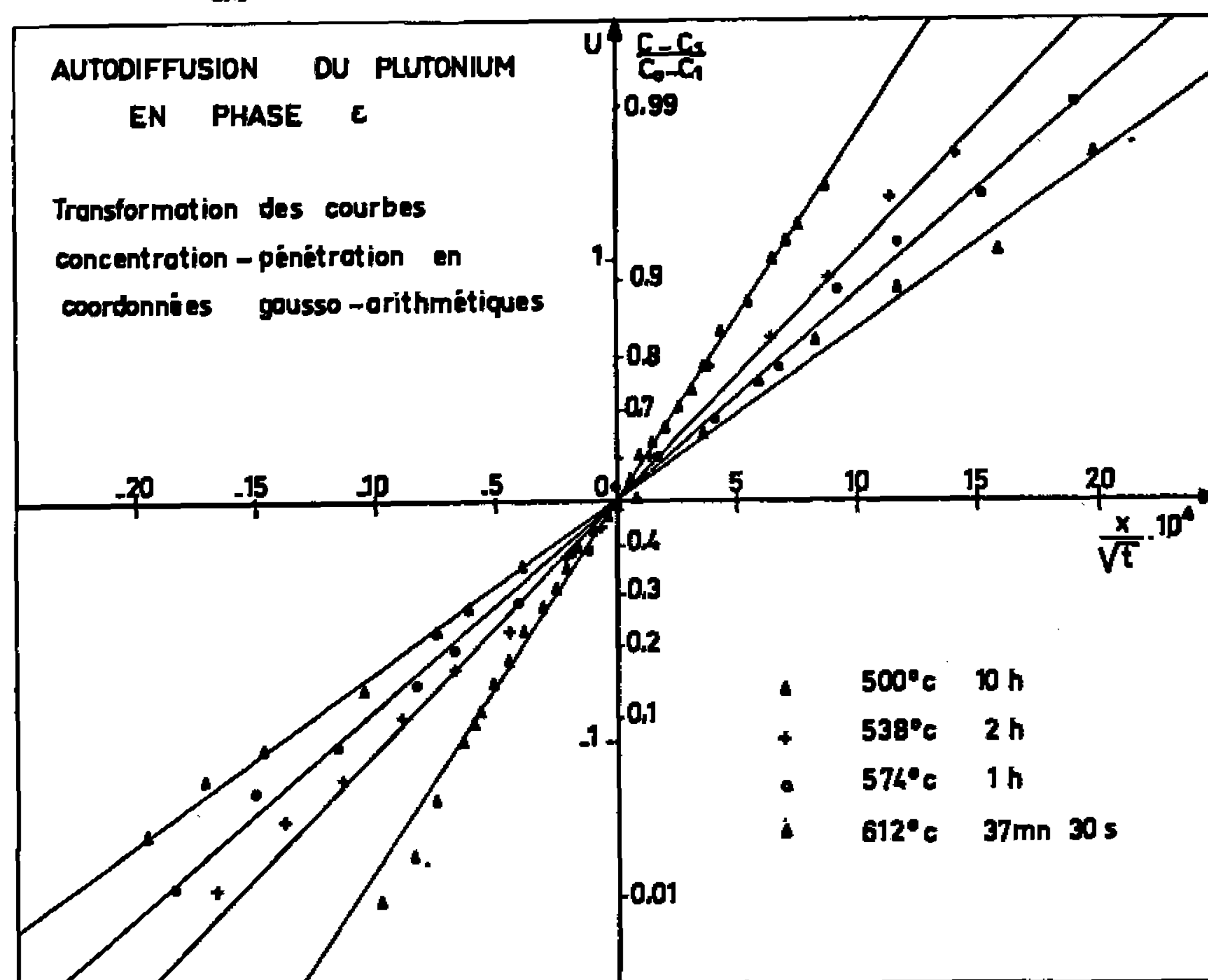


Fig. 3.

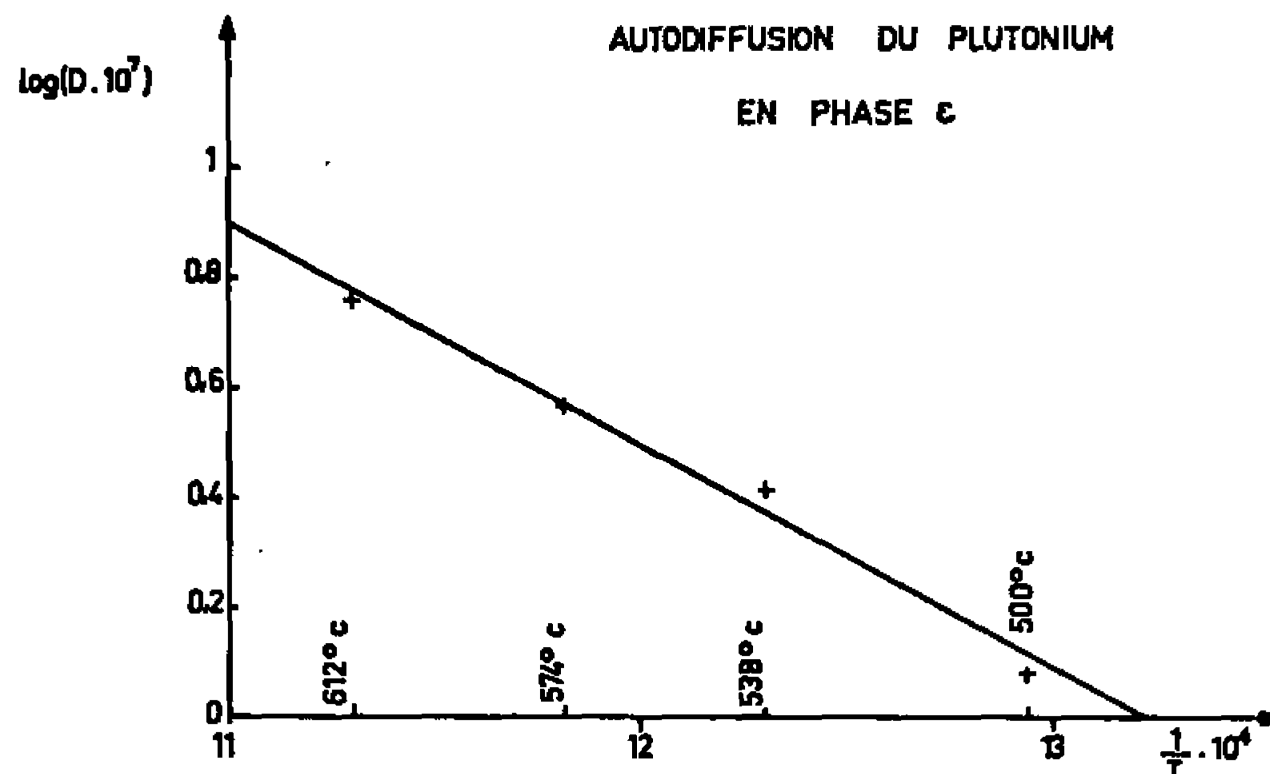


Fig. 4.

Les courbes de diffusion ont été représentées en coordonnées gausso-arithmétiques $[(C - C_1)/(C_0 - C_1)$ en fonction de $x/\sqrt{t}]$. Nous avons obtenu un faisceau de droites (*fig.* 3), ce qui justifie l'emploi de la formule (1).

Dans le tableau I, nous avons porté les valeurs des coefficients de diffusion correspondant à nos expériences. La figure 4 représente la variation du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température absolue. Nous en déduisons l'énergie d'activation Q (18 500 cal/atm.g) et le facteur de fréquence $D_0(2{,}2 \,.\, 10^{-2}\text{cm}^2\,.\,\text{s}^{-1})$.

L'énergie d'activation est faible. Cela ne peut pas être imputé à la diffusion intergranulaire car nos traitements sont effectués près de la température de fusion du plutonium (640°C).

La valeur de l'énergie d'activation pour l'autodiffusion du plutonium ε est en désaccord profond avec la loi empirique de Kidson ([3]) comme pour l'uranium γ, le titane β et le zirconium β. Gibbs ([4]) a proposé une autre règle empirique qui, tenant compte non seulement de Q mais aussi de D_0 et de ν_D, fréquence de Debye, permet d'obtenir pour les métaux cubiques centrés une meilleure corrélation entre les caractéristiques de l'autodiffusion et la température de fusion. Le plutonium obéit mal à cette nouvelle règle. Il peut y avoir à cet écart plusieurs raisons : la présence d'impuretés pourrait abaisser l'énergie d'activation et l'américium donner donner lieu à une légère erreur de comptage. Nous avons adopté une température de Debye du plutonium de 100°K ([5]). Pour que nos résultats concordent exactement avec la droite de Gibbs, il nous faudrait prendre une température de Debye de l'ordre de 2 000°K !

Nous pouvons donc supposer en conclusion que :

— la température de Debye du plutonium ε est anormalement élevée, ce qui tendrait à rapprocher nos résultats de la droite de Gibbs;

— la règle de Gibbs, médiocrement suivie par le chrome et le molybdène, n'est qu'une première approximation d'une corrélation plus complexe. En particulier, elle repose sur un mécanisme unique d'autodiffusion par monolacunes dans les métaux cubiques centrés, ce qui reste à démontrer.

(*) Séance du 13 juin 1966.

([1]) P. L. Gruzin, *Dokl. Akad. Nauk.*, 86, 1952, p. 28.

([2]) G. Seibel, *Thèse*, Paris, 1963.

([3]) G. V. Kidson et R. Ross, *Conférence internationale sur l'utilisation des radioisotopes dans la Recherche scientifique*, U.N.E.S.C.O./NS/RIC, 1957, p. 216.

([4]) G. B. Gibbs, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 673.

([5]) F. A. Lindemann, *Physik. Z.* 14,, 1910, p. 609.

(*C.E.A., C.E.N./F.A.R.*, Bâtiment 19, *SMPu*,
B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur un aspect superficiel présenté par le zirconium recuit en phase* β. Note (*) de MM. **Louis Renucci** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nos observations ont porté sur du zirconium Van Arkel de haute pureté recuit 22 h à 1070°C sous des pressions de 10^{-6} à 10^{-7} torr, ainsi que sur du métal Kroll traité sous 10^{-7} torr. Il y a, dans ces conditions, pollution du zirconium. L'apparition de facettes se produit lorsque la concentration pondérale en oxygène dans le métal est ou devient supérieure à environ 400.10^{-6}. Ce phénomène est dû à un accroissement de l'anisotropie de tension superficielle entre les différentes faces cristallines, consécutif à la présence d'oxygène.

Le zirconium présente deux variétés allotropiques : la phase α hexagonale compacte stable jusqu'à 862°C et la phase β cubique centrée qu'il est impossible de conserver par trempe.

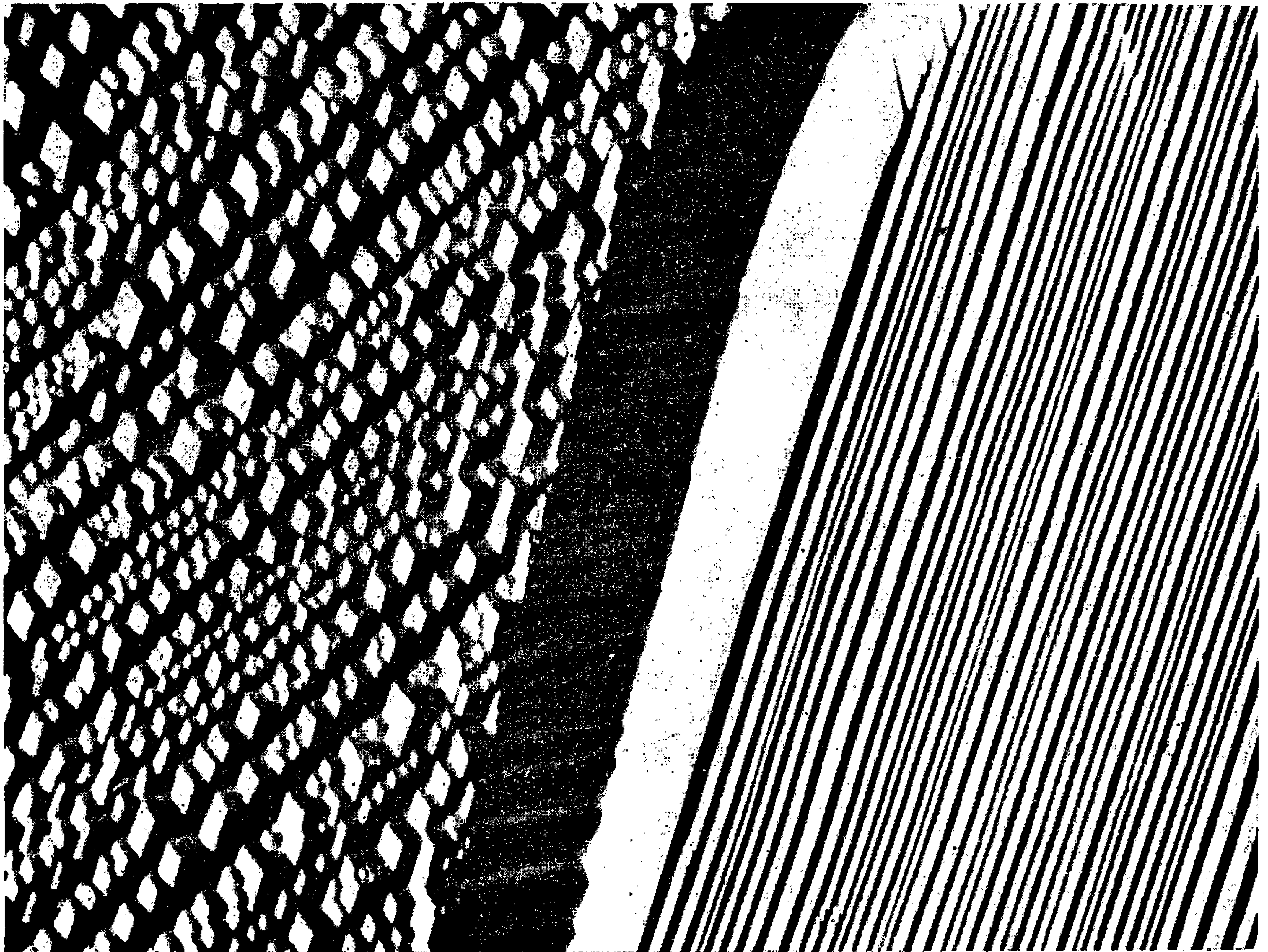
Nous avons cherché à voir quelle était l'influence de faibles pressions partielles d'oxygène sur les propriétés du zirconium recuit en phase β. Nous avons effectué pour cela des recuits à 1070°C sous des pressions totales de 10^{-6} et 10^{-7} torr.

Nos essais ont tout d'abord porté sur du zirconium Van Arkel ayant initialement une concentration en oxygène de 25.10^{-6}. Les éprouvettes, de 0,5 mm d'épaisseur, traitées 22 h sous un vide de 10^{-6} torr, présentent une augmentation de résistivité électrique résiduelle correspondant à une pollution en oxygène égale à 420.10^{-6}. Des échantillons identiques recuits durant le même temps, à la même température (1070°C) sous un vide de 10^{-7} torr, présentent une augmentation de résistivité correspondant à une pollution de 48.10^{-6} en oxygène.

La pollution observée est donc sensiblement proportionnelle à la pression totale mesurée dans l'installation. Elle est, de plus, proportionnelle au temps de recuit et non à sa racine carrée. Ceci signifie que le phénomène contrôlant cette pollution est le nombre de molécules porteuses d'oxygène arrivant en surface du métal par unité de temps (flux) et non la diffusion de l'oxygène. Nous pouvons calculer le flux « efficace » correspondant aux pollutions mesurées sous 10^{-6} et 10^{-7} torr de pression totale. Ce flux φ est égal à $2{,}9.10^{13}$ at.cm^{-2}.s^{-1} dans le premier cas et à $3{,}5.10^{12}$ at.cm^{-2}.s^{-1} dans le second, ce qui correspond à des pressions partielles « efficaces » de, respectivement, $1{,}2.10^{-7}$ et $1{,}5.10^{-8}$ torr. Les pressions partielles efficaces sont donc 0,12 à 0,15 fois la pression totale mesurée : ceci provient du fait que toutes les molécules ne sont pas porteuses d'oxygène (il y a entre autres une proportion notable d'hydrogène); de plus, tous les chocs ne sont pas nécessairement efficaces.

Les éprouvettes de zirconium Van Arkel recuites sous un vide de 10^{-6} torr présentent des facettes visibles en micrographie (*figure*). Ces stries sont totalement différentes de l'effet de relief pouvant se produire lors de la

transformation $\beta \rightarrow \alpha$. Elles n'ont aucun rapport avec les orientations α obtenues par refroidissement mais sont en relation directe avec les grains β dont elles peuvent suivre les joints dans leurs déplacements. Leur aspect, identique au sein d'un même grain β, diffère d'un grain à l'autre. Nous n'avons pas déterminé l'orientation cristalline des faces puisque la phase β n'est pas conservée lors du refroidissement.



Striation en surface de deux cristaux β contigus ($G \times 1\,200$).

Les éprouvettes de zirconium Van Arkel recuites sous un vide de 10^{-7} torr ne présentent pas ce phénomène.

Il est également intéressant de calculer une limite supérieure du gradient d'oxygène existant dans les éprouvettes. On peut, à l'interface métal-atmosphère, pour un solide semi-infini, écrire la première équation de Fick sous la forme

$$-D\frac{\partial C_0}{\partial x} = \varphi,$$

où φ est le flux précédemment calculé et D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium β à 1070°C : $D = 2.10^{-7}\ cm^{-1}.s^{-1}$ (1). Ceci nous conduit à l'expression du gradient

$$C_0 - C_\infty = \sqrt{\frac{\pi}{D}}\,\varphi\sqrt{t},$$

C_0 et C_∞ étant les concentrations d'oxygène respectivement à l'interface et à une distance infinie. Pour les éprouvettes traitées sous 10^{-6} torr, on trouve une valeur de 130.10^{-6} et pour celles recuites sous 10^{-7} torr : 16.10^{-6}. Les concentrations moyennes totales en oxygène (compte tenu de la teneur avant traitement) étant de 445.10^{-6} et 73.10^{-6}, il s'ensuit que les concentrations en surface sont inférieures à 575.10^{-6} et 89.10^{-6}.

Il semble donc que l'apparition des facettes se produise dès que la teneur en oxygène dépasse une valeur comprise entre 100 et 400.10^{-6}. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons recuit, durant 22 h à 1070°C, sous 10^{-7} torr, un échantillon de zirconium Kroll, de 2,5 mm d'épaisseur, contenant 360.10^{-6} d'oxygène. Nous retrouvons alors la présence de facettes.

Le tableau ci-dessous résume nos observations :

Métal.	Pression totale (torr.)	Concentration en oxygène ($\times 10^6$) initiale.	introduite.	totale.	en surface.	Observations.
Van Arkel......	10^{-6}	25	420	445	<575	Facettes
	10^{-7} (*)	25	48	73	<89	Pas de facettes
Kroll...........	10^{-7} (*)	360	$\simeq 5$	365	365	Facettes

(*) Ces deux recuits ont été faits simultanément.

Ces observations sont à rapprocher de celles effectuées par Bénard et coll. sur divers métaux traités sous atmosphère faiblement oxydante ou sulfurante [(2) à (5)]. Les facettes observées sont dues à une augmentation de l'anisotropie de tension superficielle des différentes faces cristallines. Cette augmentation d'anisotropie peut, dans notre cas, résulter, soit d'une propriété intrinsèque des alliages zirconium-oxygène, soit de façon plus probable, de la formation d'une couche d'oxygène adsorbé en surface (6). Il y aurait, dans ce cas, une relation entre la densité de la couche adsorbée et la concentration en oxygène du métal sous-jacent.

Contrairement aux phénomènes étudiés par Bénard, ceux que nous avons observés ne sont pas réversibles dans les conditions de pression et de température où nous opérons. Il ne peut y avoir, en effet, ni équilibre entre la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère et l'activité de l'oxygène dissous dans le zirconium, ni départ d'oxygène sous forme du sous-oxyde ZrO (7). Il ne peut y avoir qu'enrichissement constant du métal traité, cet enrichissement conduisant, au bout d'un temps suffisamment long, à la formation d'une couche de phase α, puis de zircone.

(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) J. DEBUIGNE, *Thèse*, Paris, 25 mai 1966.
(2) J. MOREAU et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1571.
(3) J. MOREAU et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1724.
(4) J. BÉNARD, *Fortschr. Miner.*, 38, 1960, p. 22.
(5) J. OUDAR, F. BROUTY et J. BÉNARD, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 520.
(6) J. OUDAR, Communication personnelle.
(7) L. RENUCCI, PH. ALBERT et P. LEHR, *Mém. Sci. Rev. Métal.*, 60, 1963, p. 829.

(*Centre d'Étude de Chimie métallurgique,*
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymères organisés à séquences amorphes. Cas du système polystyrène-polyisoprène.* Note (*) de MM. **Bernard Gallot**, **Roger Mayer** et **Charles Sadron**, présentée par M. Georges Champetier.

Un copolymère à longues séquences amorphes de polystyrène (B) et de polyisoprène (A) en présence d'un solvant préférentiel d'une des séquences donne des systèmes à structures régulières organisées en cylindres ou en sphères dont on décrit ci-dessous quelques propriétés particulières.

Depuis l'observation faite en 1960 [1] dans ce laboratoire que des copolymères séquencés mis en présence d'un solvant préférentiel d'une des séquences s'organisaient, dans des conditions convenables de concentration, en structures régulières, une étude systématique de ces systèmes a été entreprise notamment dans le cas de copolymères biséquencés dont l'une des séquences était constituée par un polymère cristallin : le polyoxyéthylène (poe) [2].

Plus récemment nous avons repris ces études dans le cas des copolymères à séquences amorphes à savoir le polyisoprène (séquence A) et le polystyrène (séquence B) mis en présence d'un liquide S solvant préférentiel de l'une ou de l'autre de ces séquences. Les systèmes étudiés ont été principalement du type (A-B)/S (copolymère biséquencé) et de façon très incomplète, du type (B-A-B)/S (copolymère triséquencé).

Matériel étudié. — Les copolymères étudiés ont été préparés par polymérisation anionique selon un procédé maintenant classique [3]. La préparation a été effectuée sous vide, dans le toluène, avec le butyllithium comme initiateur.

Les échantillons mis en expérience sont les suivants :

	M_w.	M_A.	M_B.
$(A\text{-}B)_1$	17 900	5 300	12 600
$(A\text{-}B)_2$	87 000	40 000	47 000
$(B\text{-}A\text{-}B)_1$	200 000		

Dans le tableau ci-dessus M_w, M_A et M_B représentent respectivement les masses moléculaires moyennes en poids du copolymère, de la séquence polyisoprène et de la séquence polystyrène. Dans le cas des copolymères diséquencés ces grandeurs ont été déterminées par une méthode qu'on décrira ailleurs. Dans le cas de l'échantillon B-A-B la détermination exacte des masses des séquences n'a pas encore été faite avec précision; on peut cependant déjà annoncer que la masse de la séquence centrale (polyisoprène) est voisine de 80 000 et celles des séquences terminales (polystyrène) de 60 000.

1. STRUCTURE DES SYSTÈMES (A-B)/S. — On a constaté que les copolymères biséquencés polystyrène-polyisoprène en solution dans un solvant préférentiel de l'une des séquences présentent, dans des domaines de concentration convenables, des structures organisées comme c'était déjà le cas pour les copolymères contenant une séquence de polyoxyéthylène. On va souligner les principales analogies et les principales différences existant entre les systèmes polystyrène-polyisoprène et les systèmes contenant une séquence polyoxyéthylène :

a. On n'a pas trouvé de structure en feuillets pour les copolymères polystyrène-polyisoprène. Ceci n'est pas surprenant puisque, on le sait, celle-ci est, le plus souvent sinon toujours, engagée dans le cas des copolymères à séquence polyoxyéthylène dans une structure à sphérolites à l'intérieur desquels l'arrangement en feuillets alternés se trouve réalisé.

b. Par contre, et c'est là une analogie, on a fréquemment observé des structures formées par des filaments cylindriques contenant la séquence la moins soluble, et assemblés parallèlement les uns aux autres, selon un réseau hexagonal; le milieu interstitiel est constitué par une solution dans S de la séquence la plus soluble.

Les paramètres structuraux (diamètre $2R$ des cylindres et distance d séparant les axes de deux cylindres voisins) dépendent de la masse moléculaire M_{AB}, du rapport des masses des séquences M_A/M_B et de la nature du solvant, mais varient peu avec la concentration du système.

Exemple 1. — Le liquide S (acétone) est un solvant préférentiel de B (polystyrène); les cylindres sont donc constitués par A (polyisoprène) et le tableau donne un exemple des valeurs des paramètres structuraux :

	c (%).	d (Å).	$2R$ (Å).
$(A\text{-}B)_1$	91,2	173	97
$(A\text{-}B)_2$	92,2	250	185

Exemple 2. — Le liquide S (acide acrylique) est un solvant préférentiel du polyisoprène A, les cylindres sont formés par le polystyrène B et pour une concentration de 89 % par exemple on trouve dans le cas du copolymère $(A\text{-}B)_2$: $d = 235$ Å et $2R = 167$ Å.

c. Enfin on a montré l'existence d'une structure cubique nouvelle. Par exemple, dans le cas du copolymère $(A\text{-}B)_2$ en solution dans l'isoprène on observe pour des compositions en copolymère comprises entre 55 et 98 % une structure cubique stable. L'isoprène étant un solvant du polyisoprène A, les séquences B de polystyrène sont agglomérées à l'intérieur de sphères séparées par le polyisoprène en solution dans l'isoprène. Il est évident que le gel est isotrope à l'examen au microscope polarisant et que la structure apparaît seulement par diffraction des rayons X. Les distances entre sphères voisines sont de l'ordre de 230 Å. Si un complé-

ment d'étude est nécessaire pour déterminer si la structure cubique est simple ou centrée, on a cependant déjà pu montrer (par l'étude en cours) qu'elle n'était pas cubique à faces centrées.

2. Copolymères organisés solides. — Les copolymères polystyrène-polyisoprène présentent également, par rapport aux copolymères à séquence polyoxyéthylène, une différence très importante.

En effet on a pu montrer qu'il est possible de conserver la structure en cylindres lorsque la concentration en copolymère dans le système augmente et cela jusqu'à disparition complète du solvant.

C'est ainsi que pour le système $(A\text{-}B)_1$-acétone, on a pu évaporer complètement le solvant et obtenir une masse constituée par le copolymère à l'état pur, et dont la structure en cylindres est intégralement maintenue. Les diagrammes de rayons X montrent que les filaments cylindriques (constitués par du polyisoprène) ont un diamètre de 104 Å et présentent une distance interaxe de 175 Å.

La structure est très stable et résiste au broyage et au pastillage.

Si l'on part du système $(A\text{-}B)_2$ dans l'acide acrylique (solvant préférentiel de l'isoprène) l'expérience montre qu'il est très difficile d'évaporer complètement le solvant. Cependant nous avons pu obtenir jusqu'ici des concentrations en copolymère de 94,5 % sans que la structure cubique ait été altérée.

Il faut signaler que si l'on parvient à enlever tout l'acide acrylique, sans nouveau changement de structure, alors le copolymère polystyrène-polyisoprène pourrait exister sous deux formes que nous appellerons inversées :

la première obtenue à partir de l'acétone et constituée par des filaments d'isoprène dans une matrice de polystyrène;

la deuxième obtenue à partir de l'acide acrylique et constituée par des filaments de polystyrène au sein d'une matrice de polyisoprène.

Il convient de remarquer que nous avons réalisé ainsi une nouvelle catégorie de matériaux dont l'étude systématique devrait être entreprise notamment du point de vue des propriétés mécaniques et physiques.

3. Propriétés optiques du copolymère triséquencé. — Nous avons étudié le système B-A-B en présence de toluène, de bromoforme et d'acétone.

On observe une biréfringence diffuse au microscope polarisant mais on ne peut plus, cette fois, observer de diagramme de diffraction aux rayons X.

On peut cependant admettre qu'une structure régulière et périodique reste réalisée, mais que, à cause de la grande valeur de la masse du copolymère, les périodicités de la structure sont trop grandes pour qu'on puisse faire apparaître les raies de diffraction.

Dans ce cas l'emploi de longueurs d'ondes plus grandes doit fournir des interférences de Bragg observables.

Il est remarquable de souligner que justement les gels (B-A-B)/S que nous avons obtenus présentent des irisations dont la nature interférentielle ne fait pas de doute.

Nous avons préparé toute une série d'échantillons dont les colorations allaient du bleu à l'indigo, au bleu turquoise et au vert, rappelant les irisations des ailes de papillons ou des carapaces de coléoptères.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) A. Skoulios, G. Finaz et J. Parrod, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 739; A. Skoulios et G. Finaz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3467.

(2) G. Finaz, A. Skoulios et Ch. Sadron, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 265; Ch. Sadron, *Rev. gén. Caoutch.*, n° 2, 1965; Ch. Sadron, *Chim. pure et Appl.*, 4, 1962, p. 347; A. Skoulios et G. Finaz, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 473; G. Tsouladzé et A. Skoulios, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 626.

(3) G. Finaz, P. Rempp et J. Parrod, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 262.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Quelques données nouvelles sur la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile à l'état cristallisé.* Note (*) de M. Adolphe Chapiro et Mme Miyako Inoue, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile pur et renfermant 5 % d'acétone entre — 95 et — 196°. La discontinuité dans le diagramme d'Arrhénius à — 140°, déjà signalée pour les vitesses, apparaît également pour les poids moléculaires. La transition de phase qui lui est liée influence la propagation mais non l'amorçage des chaînes. Une nouvelle discontinuité apparaît vers — 180°. Elle est liée à la capture des électrons en dessous de cette température. L'acétone inhibe la polymérisation à toutes les températures et joue également le rôle d'un intercepteur d'électrons. Les résultats confirment que la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile cristallisé se déroule au moins en partie par un mécanisme ionique.

Plusieurs travaux ont déjà été consacrés à la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile cristallisé; les principaux résultats obtenus sont résumés dans une revue d'ensemble consacrée aux polymérisations à l'état solide ([1]). Nous avons repris l'étude de ce système en cherchant à préciser le rôle de quelques additifs. Une étude antérieure ([2]) nous avait conduits à mettre au point un dispositif expérimental permettant de mesurer la température exacte du monomère au cours de l'irradiation. Pour cela une thermosonde était noyée dans l'acrylonitrile cristallisé. Celui-ci était contenu dans une cellule cylindrique en acier inox et soumis à des rayons X de 45 kV; l'intensité était de 1120 rads/s. On a déterminé les courbes de conversion et les masses moléculaires (par viscosimétrie) des polymères obtenus à différentes températures, comprises entre — 95 et — 196°. On a déduit les rendements radiochimiques G (centres actifs) du rapport des vitesses aux masses moléculaires. Les résultats obtenus avec l'acrylonitrile pur et en présence de 5 % d'acétone sont résumés sur la figure qui représente un diagramme d'Arrhénius des vitesses de conversions, des masses moléculaires et des G (centres actifs). Les courbes en tirets se rapportent au monomère pur; les courbes en trait plein, au monomère renfermant 5 % d'acétone.

L'examen de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

1° La cassure dans le diagramme d'Arrhénius à — 140°, qui avait déjà été signalée pour les vitesses, apparaît également pour les masses moléculaires mais elle est imperceptible sur les courbes donnant les G (centres actifs). Cela signifie que la transition de phase, qui est liée à cette discontinuité ([3]), influence la réaction de propagation mais non l'amorçage des chaînes.

2° Une nouvelle discontinuité apparaît sur le diagramme vers — 180°. Les vitesses et les G (centres actifs) tombent brusquement en dessous de cette température, tandis que les masses moléculaires sont légèrement

plus élevées. Cet effet est beaucoup plus marqué en présence d'acétone (courbe en trait plein) que dans l'acrylonitrile pur. Une thermoluminescence très intense a été observée au cours du réchauffement des mélanges renfermant 5 % d'acétone et irradiés à — 196°; l'intensité de la lumière émise présentait un pic aigu à — 171°. Il semble donc que la nouvelle discontinuité soit liée à l'existence dans le système de pièges à électrons qui ne sont efficaces qu'à très basse température. Dans le cadre de cette

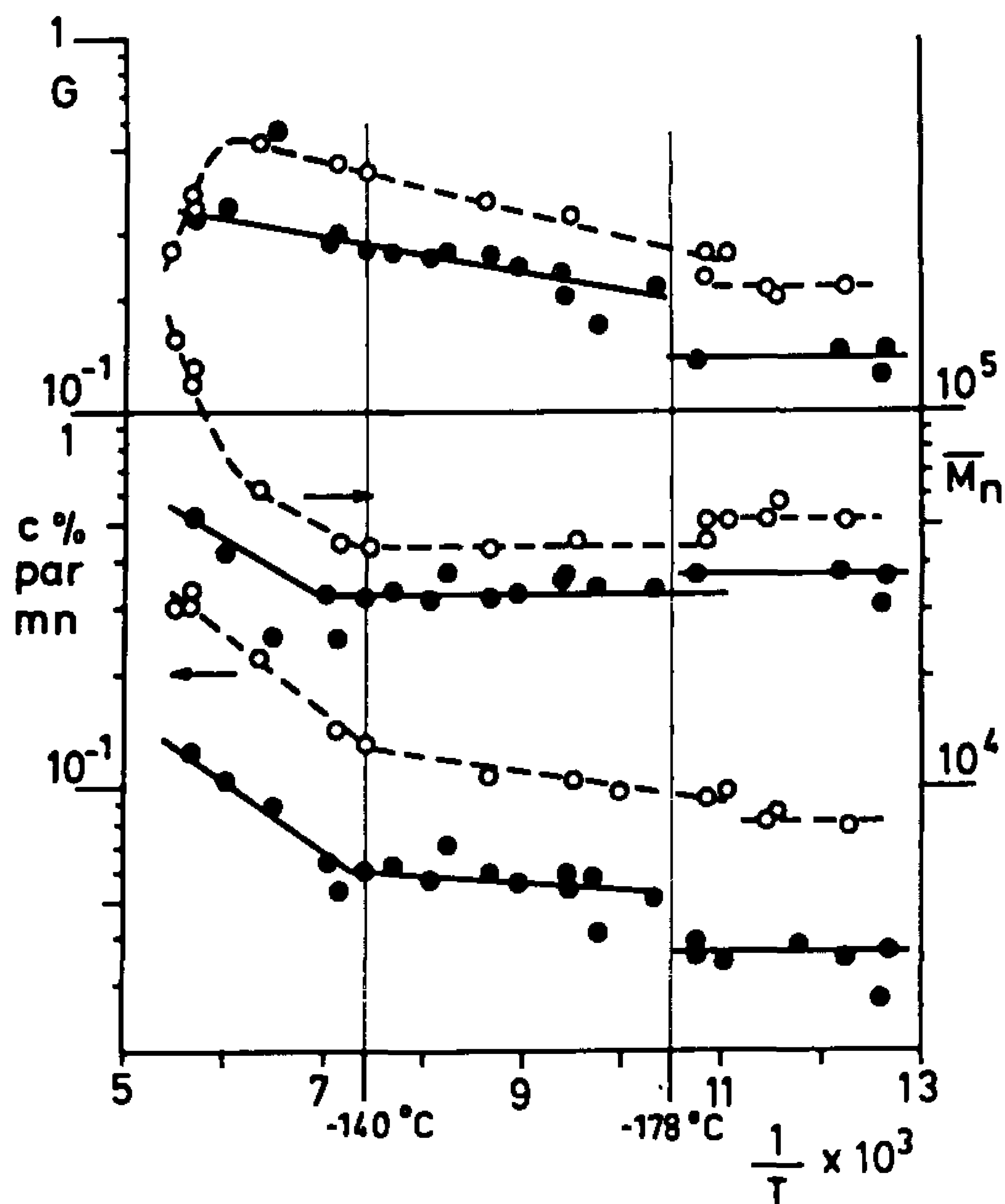


Diagramme d'Arrhénius des vitesses de conversion, des masses moléculaires et des G (centres actifs) obtenus lors de la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile pur (cercles blancs et courbes en tirets) et en présence de 5 % d'acétone (cercles noirs et courbes en trait plein).

interprétation, nos résultats suggèrent que les électrons participent à l'amorçage des chaînes et également, dans une certaine mesure, à leur terminaison (sens de la variation des $\overline{M}_n$ au voisinage de — 180°).

3° L'acétone, qui est connu comme un inhibiteur des réactions ioniques, réduit à la fois la vitesse d'amorçage [G (centres actifs)] et la propagation $(\overline{M}_n)$ à toutes les températures. Ce résultat, joint à la remarque précédente, apporte un argument sérieux en faveur de l'hypothèse qu'une partie au moins de cette polymérisation procède par un mécanisme ionique.

4° Dans l'acrylonitrile pur les masses moléculaires augmentent brusquement au voisinage du point de fusion du monomère, ce qui se traduit

par une diminution apparente des G (centres actifs). Comme aucune accélération n'apparaît sur la courbe des conversions, nous pensons que cet effet est dû à une réticulation du polyacrylonitrile formé. La formation d'un gel insoluble a effectivement été observée pour des doses plus élevées.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) A. Chapiro, *Polymérisations en phase solide amorcées par les radiations* dans *Actions chimiques et biologiques des radiations*, Coll. dirigée par M. Haïssinsky, 10e série, Masson et Cie, Paris, 1966, p. 187-312.

(2) A. Chapiro et M. Inoue, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 835.

(3) R. Bensasson, A. Dworkin et R. Marx, *J. Polym. Sc.*, C-4, 1964, p. 881.

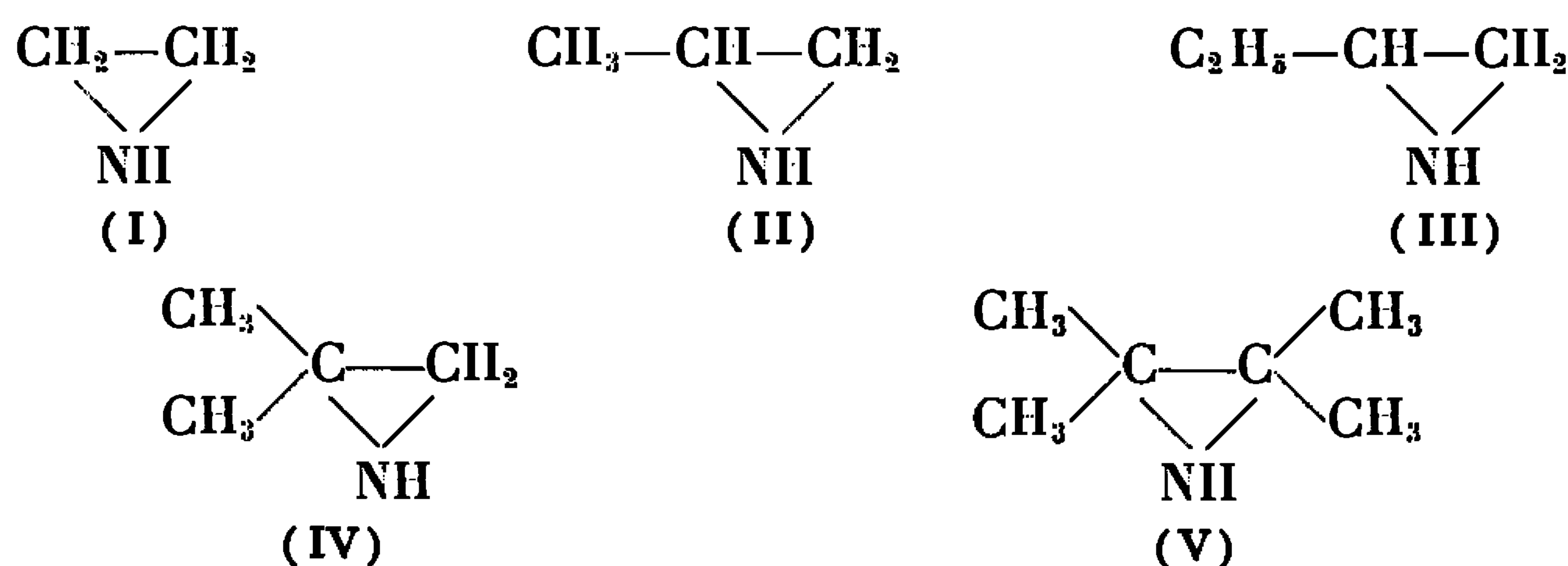
(*Laboratoire de Chimie des Radiations du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Absorption infrarouge et isomérie de conformation dans quelques aziridines.* Note (*) de MM. **Armand Lattes**, **Robert Martino** et Mme **Raymonde Mathis-Noël**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les aziridines étudiées présentent à l'état pur de fortes liaisons NH...N, qui ne sont rompues que pour de grandes dilutions (1 °/oo). L'énergie de l'oscillateur NH est correctement représentée par une fonction potentielle du troisième degré, par rapport à l'allongement de la liaison NH. L'acidité du groupement NH dans ces composés se situe au voisinage de celle de la dibenzylamine. Deux des composés montrent un doublet NH, qui semble dû à deux formes isomères de conformation.

L'éthylène imine et certains de ses dérivés ont donné lieu à quelques travaux antérieurs [(1) à (7)] qui ont permis en particulier de mettre en évidence l'existence de fortes liaisons NH...N subsistant encore même en solution diluée. H. W. Thompson et G. P. Harris ont observé la bande fondamentale d'absorption de valence du groupe NH associé, avec une solution 1,5 % et une cuve de 2 mm.

Nous avons étudié, à l'aide d'un spectrographe infrarouge Perkin-Elmer, modèle 125, les composés (I), (II), (III), (IV) et (V) :



à l'état de liquides purs et en solutions très diluées dans le tétrachlorure de carbone (1 °/oo) dans des cuves de 2 à 7 cm d'épaisseur. Les nombres d'ondes des bandes de vibration fondamentale de valence du groupe NH libre [ν_{0-1}(NH l), colonne 1] ou associé [ν_{0-2}(NH ass, colonne 7] sont rassemblés dans le tableau I ainsi que les fréquences des harmoniques correspondants ν_{0-2}(NH l), ν_{0-3}(NH l), ν_{0-2} (NH ass), ν_{0-3}(NH ass). Dans les colonnes 5 et 6 figurent les différences

$$\nu_{0-1}(\mathrm{NH\,l}) - \frac{\nu_{0-2}(\mathrm{NH\,l})}{2}, \quad \frac{\nu_{0-2}(\mathrm{NH\,l})}{2} - \frac{\nu_{0-3}(\mathrm{NH\,l})}{3}$$

relatives aux fréquences d'absorption du groupe NH libre. On a signalé, dans les colonnes 2 et 8, une ou deux bandes faibles observées dans la région de 3 350-3 450 cm^{-1}, tant sur les spectres des liquides purs que

sur ceux des solutions. L'examen de ce tableau appelle les remarques suivantes :

1. A l'état de liquides purs, les cinq composés montrent une bande large intense ν_{0-1}(NH ass) vers 3 230 cm^{-1}, une bande harmonique ν_{0-2}(NH ass) située vers 6 400 cm^{-1}, pour les composés (I), (II) et (III); on remarque que la différence $2\,\nu_{0-1} - \nu_{0-2}$ est très petite comme si, jusqu'au niveau 2, l'anharmonicité du mouvement de valence du groupe NH associé était presque nulle. Pour les composés (IV) et (V), la fréquence ν_{0-2}(NH ass) est sensiblement plus petite. Quant à la fréquence ν_{0-3}(NH ass), elle est dans tous les cas plus petite que $3\,\nu_{0-1}$(NH ass).

Dans la région de 3 400 cm^{-1} on observe une ou deux bandes d'intensité moyenne ou faible (colonne 2), auxquelles ne correspond aucune bande dans la région des harmoniques.

2. En solution dans le tétrachlorure de carbone, il apparaît une bande ν_{0-1} (NH libre) pour les composés (I), (IV), (V) et un doublet pour les composés (II) et (III); les bandes correspondant à l'harmonique 2 sont doubles ou simples en même temps que les bandes fondamentales.

Du côté des grandes fréquences, on retrouve les bandes faibles ou moyennes, déjà signalées pour les composés purs, avec des fréquences sensiblement inchangées. Ces bandes ne sont donc vraisemblablement pas attribuables au vibrateur NH, mais plutôt à une bande de combinaison entre le mode ν(C—H) (vers 3 000 cm^{-1}) et des modes qui donnent des bandes vers 400-500 cm^{-1}.

3. Les colonnes 5 et 6 du tableau I rassemblent les quantités

$$\Delta\nu_{1-2}(\text{HNl}) = \nu_{0-1}(\text{NHl}) - \frac{\nu_{0-2}(\text{NHl})}{2},$$

$$\Delta\nu_{2-3}(\text{HNl}) = \frac{\nu_{0-2}(\text{NHl})}{2} - \frac{\nu_{0-3}(\text{NHl})}{3}.$$

On constate que :

a. on obtient dans tous les cas, à la précision du spectrographe (± 1 à 2 cm^{-1}), $\Delta\nu_{1-2} = \Delta\nu_{2-3}$. L'énergie de l'oscillateur NH est donc correctement représentée par une fonction potentielle du troisième degré par rapport à l'allongement de la liaison NH;

b. cette quantité $\Delta\nu$, et par suite l'anharmonicité mécanique de l'oscillateur, est la même dans tous les cas; Thompson a montré que $\Delta\nu$ est d'autant plus élevé que le groupement NH est moins acide, ou que l'azote est plus basique [8] : 135 pour $(C_2H_5)_2NH$; 70 pour $(C_6H_5)_2NH$; 83 pour $(C_6H_5-CH_2)_2NH$; l'acidité du groupement NH des cinq aziridines étudiées se situerait donc au voisinage de celle de la dibenzylamine;

c. la présence d'un doublet vers 3 300 et 3 320 cm^{-1}, pour les composés (II) et (III), ne semble pas devoir être attribuée à un ensemble bande libre-

bande associée (provenant par exemple d'un dimère). La fréquence la plus basse est, en effet, peu différente de la fréquence la plus élevée et l'anharmonicité des deux vibrations reste la même, alors que la bande NH...N associée correspondante présente une anharmonicité quasi nulle. Une résonance de Fermi ne semble guère pouvoir être retenue; en effet, les spectres ne montrent pas de bande intense dans la région de 1600 cm^{-1}; on ne voit d'ailleurs pas pourquoi cette résonance manquerait dans les composés (I), (IV) et (V).

Le doublet des composés (II) et (III) semble dû à deux formes isomères de conformation (terme qui convient mieux à l'inversion de l'azote que le terme de configuration souvent employé pour interpréter de tels effets). Il est remarquable en effet qu'on n'obtienne qu'une bande pour les composés (I), (IV) et (V) qui ne peuvent pas présenter d'isomères de conformation et que, pour le composé (IV), la fréquence NH soit la plus basse des deux fréquences observées pour (II) et (III). Cette fréquence basse correspondrait donc à la position *cis* des groupements CH_3 et NH par rapport au cycle, la fréquence élevée correspondant à la position *trans*. La forme *trans* est prédominante.

TABLEAU I.

	Bandes du groupe NH libre.						Bandes du groupe NH associé.			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Composé.	ν_{0-1}.		ν_{0-2}.	ν_{0-3}.	$\nu_{0-1} - \frac{\nu_{0-2}}{2}$.	$\frac{\nu_{0-2}}{2} - \frac{\nu_{0-3}}{3}$.	ν_{0-1}.		ν_{0-2}.	ν_{0-3}.
(I)....	3 324	3 370	6 485	9 486	81	80	3 325	3 370	6 470	9 460
(II)...	3 322	3 360	6 480	9 474	82	80	3 230	3 360	6 460	9 450
	3 304	–	6 448	9 430	80	81	–	–	–	–
(III)...	3 324	3 369	6 484	9 476	82	81	3 230	3 360	6 465	9 460
	3 304	3 385	6 446	9 425	81	81	–	3 385	–	–
(IV)...	–	3 360	6 448	9 425	81	82	3 230	3 360	6 445	9 400
	3 305	3 450	–	–	–	–	–	3 450	–	–
(V)....	3 290	3 360	6 415	9 385	82	80	3 235	3 360	6 410	9 380
	–	3 430	–	–	–	–	–	3 430	–	–

Quelques observations analogues avaient déjà été rapportées par J. D. Roberts et coll. [(9), (10)] qui ont pu suivre l'inversion de l'azote dans le cas d'aziridines à azote tertiaire grâce à la résonance magnétique protonique. Par la même technique, un travail récent (11) a mis en évidence pour la première fois cette inversion dans une aziridine à azote secondaire, la tétraméthyl-2.2.3.3 aziridine [composé (V)]. Dans tous ces dérivés, ce sont les signaux des protons du cycle ou des groupements substituants

qui ont été examinés. Pour les aziridines secondaires, à substitution dissymétrique, les résultats rapportés ici montrent que la spectrographie infrarouge constitue un complément intéressant pour l'étude de ce phénomène.

(*) Séance du 13 juin 1966.

(1) H. W. Thompson et G. P. Harris, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 301-303.
(2) H. W. Thompson et W. T. Cave, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 951-957.
(3) G. E. Evans et T. Hoffman, *Proc. of Iowa Acad. Sc.*, 1950, p. 235-239.
(4) H. T. Hoffman, G. E. Evans et G. Glockler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3028-3030.
(5) E. H. Eyster, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 576-579.
(6) Yu A. Sheinker, E. M. Peresleni et G. I. Braz, *Zh. Fiz. Khim.*, 29, 1955, p. 518-522.
(7) Yu A. Sheinker et E. M. Peresleni, *Zh. Fiz. Khim.*, 32, 1958, p. 2112-2118.
(8) R. J. Russell et H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 239, 1956, p. A 318.
(9) A. T. Bottini et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5203.
(10) A. Lœwenstein, J. F. Neumer et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3599-3601.
(11) T. J. Bardos, C. Szántay et C. K. Navada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5796.

*(Faculté des Sciences et Institut National des Sciences appliquées,
118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du diméthyl-2.3 phénol.* Note (*) de M. **Henry Brusset**, Mmes **Hélène Gillier-Pandraud** et **Chantal Viossat**, présentée par M. Paul Pascal.

Les cristaux de diméthyl-2.3 phénol appartiennent au système orthorhombique, groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$, D_2^4. La maille élémentaire a pour dimensions :

$$a = 4{,}81 \pm 0{,}02\ \text{Å},\qquad b = 5{,}92 \pm 0{,}03\ \text{Å},\qquad c = 24{,}65 \pm 0{,}04\ \text{Å},$$
$$V = 700{,}0\ \text{Å}^3$$

Nombre de molécules : 4.
Densité calculée : 1,15.
Densité mesurée : 1,11.

L'étude de la structure a débuté par l'interprétation de la projection de la fonction de Patterson effectuée parallèlement à l'axe $\vec{a}$. Les coordonnées y et z des atomes des cycles benzéniques en ont été déduites, la position des substituants étant déterminée par « essais et erreur ». La méthode décrite à propos du diméthyl-2.5 phénol (1) a fourni pour la coordonnée x des atomes, différentes hypothèses parmi lesquelles des calculs de facteurs de structure théoriques et de projections généralisées ont sélectionné celle qui a servi de base à l'affinement de la structure. Celui-ci, réalisé sur I. B. M. 7094 selon le programme de Busing et Levy (2), a précisé les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique des

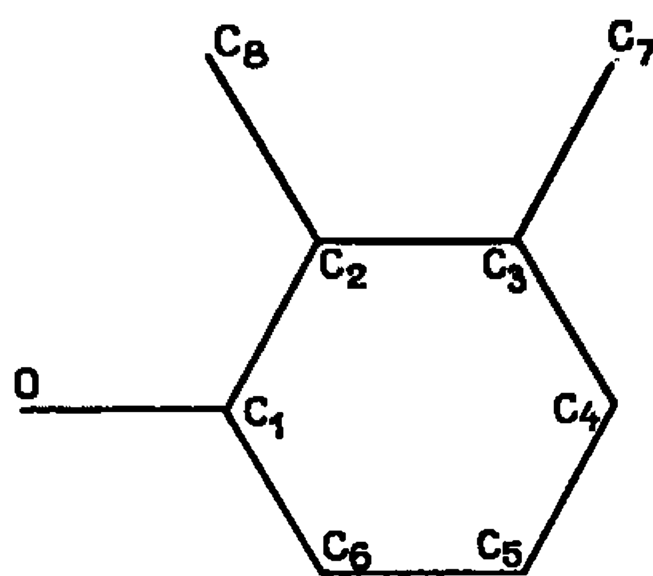


Tableau I.

	x.	y.	z.	B(Å²).
C_1	0,989	0,916	0,077	4,9
C_2	0,811	0,766	0,100	4,5
C_3	0,772	0,781	0,158	4,9
C_4	0,906	0,944	0,185	5,4
C_5	1,087	1,102	0,161	6,5
C_6	1,136	1,090	0,104	5,4
C_7	0,579	0,616	0,185	6,4
C_8	0,666	0,569	0,065	6,9
O	1,023	0,900	0,019	4,9

atomes supposés isotropes ainsi que les coefficients de remise à l'échelle absolue des facteurs de structure expérimentaux. Les coordonnées atomiques exprimées en fraction de bord de maille ainsi que les coefficients d'agitation thermique obtenus au dernier cycle d'affinement sont les suivants, avec la convention de numérotage (tableau I).

On en déduit les distances entre atomes et les angles de valence :

TABLEAU II.

C_1–C_2	1,35 Å	C_6–C_1	1,43 Å
C_2–C_3	1,47	C_2–C_8	1,59
C_3–C_4	1,33	C_3–C_7	1,50
C_4–C_5	1,40	C_1–O	1,46
C_5–C_6	1,44		
C_6–C_1–C_2	126°	C_2–C_3–C_4	118°
O–C_1–C_2	115	C_2–C_3–C_7	119
O–C_1–C_6	118	C_7–C_3–C_4	124
C_1–C_2–C_3	117	C_3–C_4–C_5	126
C_1–C_2–C_8	123	C_4–C_5–C_6	118
C_8–C_2–C_3	120	C_5–C_6–C_1	115

Les écart-types sont compris entre 0,05 et 0,06 Å pour les liaisons, 3°,3 et 3°,6 pour les angles.

Des liaisons hydrogène longues (2,84 Å) s'établissent entre groupements hydroxyle de molécules se déduisant les unes des autres par opérations de symétrie autour d'axes binaires hélicoïdaux parallèles à l'axe $\vec{a}$. Les molécules s'associent donc en chaînes entre lesquelles n'existent que des intéractions de van der Waals. La cohésion est plus forte suivant $\vec{a}$ qui coïncide avec la direction d'allongement des cristaux.

(*) Séance du 13 juin 1966.

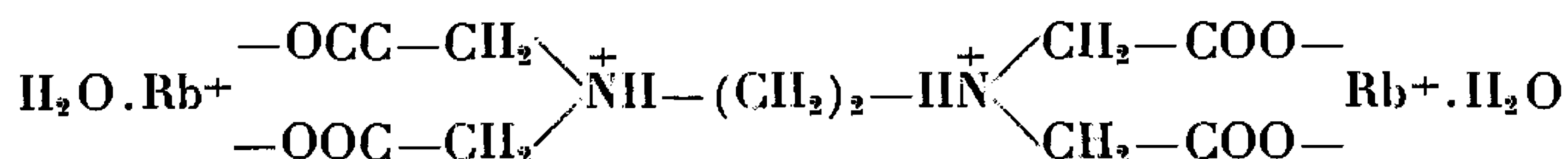
(1) H. GILLIER-PANDRAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1965, p. 3267.

(2) W. R. BUSING et H. A. LEVY, *A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*, Oak Ridge National Laboratory, Éditeurs, 1962.

(Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure d'un sel de rubidium de l'acide éthylènediamine tétraacétique.* Note (*) de M. **Michel Cotrait**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sel birubidique hydraté de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) de formule chimique brute $C_{10}O_8N_2H_{14}$, 2 H_2O cristallise en plaquettes à partir de solutions aqueuses très concentrées.



Données cristallographiques. — Le groupe spatial est P 2_1; les paramètres de la maille sont :

$$a = 12,50 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 8,10 \pm 0,05 \text{ Å}, \quad c = 7,60 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 95°, \quad V = 760 \text{ Å}^3.$$

Il y a deux molécules par maille.

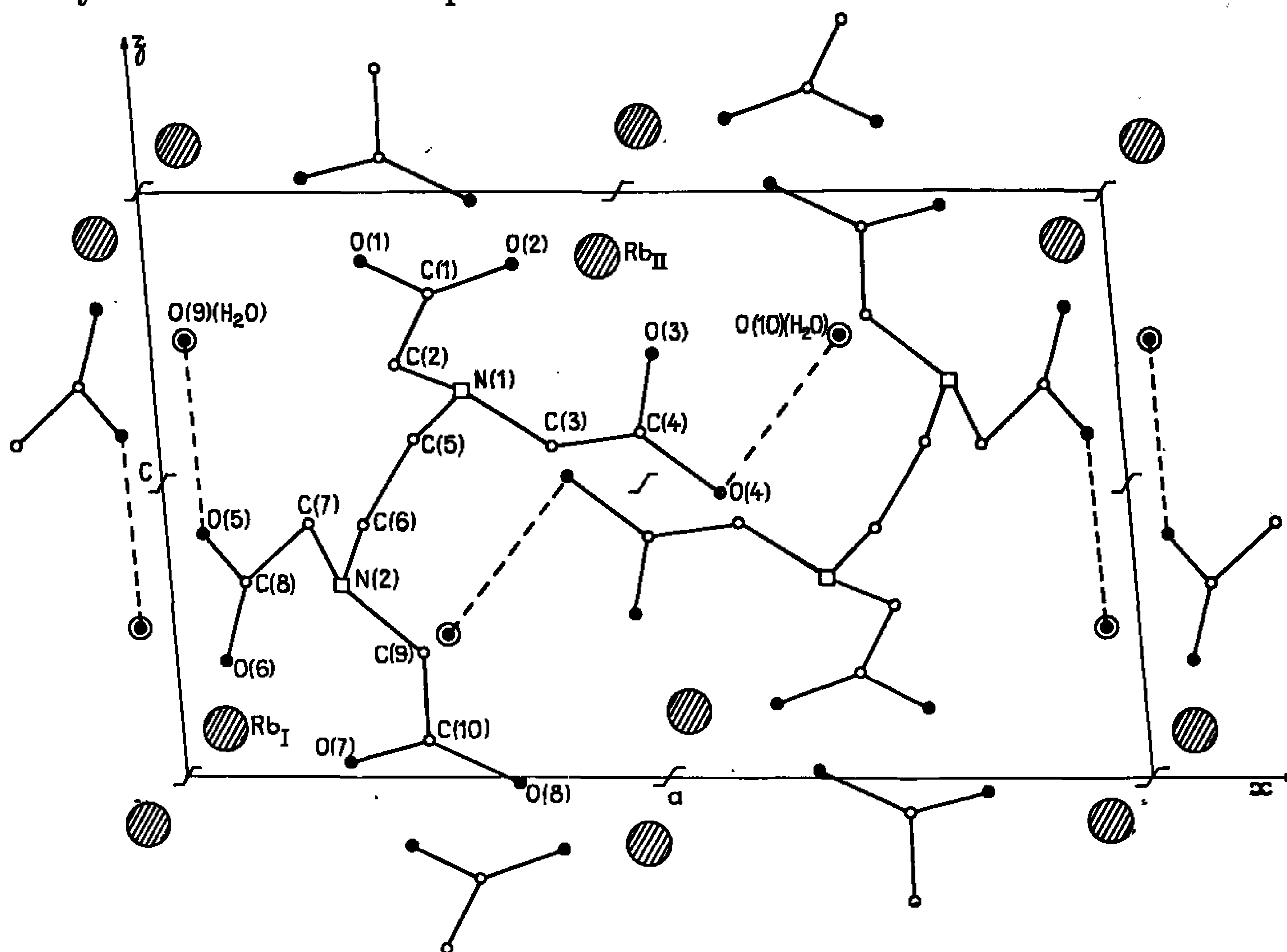


Fig. 1. — Projection xOz.

Structure cristalline. — Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur rétigrammes de De Jong par comparaison avec une échelle d'intensité. La structure de départ a été déterminée à partir de l'étude de la fonction de Patterson et de synthèses de Fourier tridimensionnelles, obtenues grâce à l'ordinateur I. B. M. 704. Cette structure a été ensuite affinée automatiquement par la méthode des moindres carrés sur ordi-

nateur I. B. M. 1620. L'affinement a porté sur 1120 taches indépendantes de l'espace réciproque; le facteur de reliabilité est actuellement 0,15.

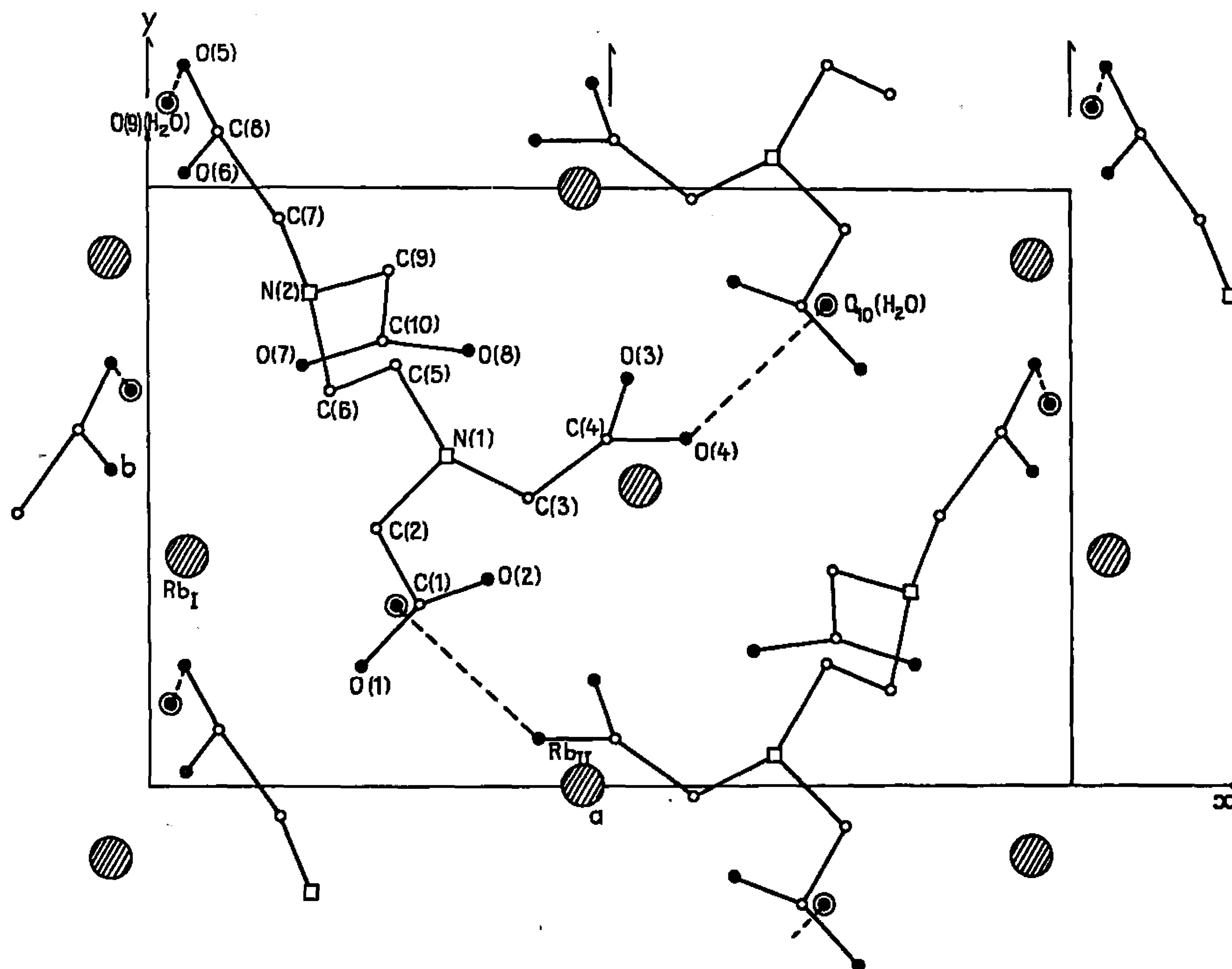


Fig. 2. — Projection *xOy*.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes sont les suivants :

Atomes.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B_i.
Rb_I	0,0405	0,3842	0,0801	2,8
Rb_{II}	0,4750	0,0000	0,8987	2,6
C_1	0,294	0,306	0,828	2,6
C_2	0,408	0,485	0,555	2,3
C_4	0,511	0,590	0,593	2,3
C_5	0,270	0,708	0,589	2,4
C_6	0,197	0,664	0,434	2,1
C_7	0,146	0,962	0,437	2,5
C_8	0,073	0,097	0,337	2,9
C_9	0,263	0,860	0,208	2,5
C_{10}	0,259	0,744	0,061	2,4
O_1	0,232	0,198	0,883	4,3
O_2	0,389	0,342	0,874	3,5
O_3	0,522	0,685	0,713	3,0
O_4	0,580	0,574	0,471	2,8
O_5	0,037	0,215	0,407	3,9
O_6	0,059	0,040	0,187	3,6
O_7	0,171	0,668	0,026	3,3
O_8	0,345	0,725	0,984	3,1
$O_9(H_2O)$	0,038	0,162	0,751	3,2
$O_{10}(H_2O)$	0,720	0,810	0,762	3,3
N_1	0,325	0,553	0,659	2,4
N_2	0,176	0,824	0,329	2,4

Les figures 1 et 2 représentent les projections parallèlement à [010] et [001].

Les résultats obtenus jusqu'à ce jour montrent que les atomes d'azote sont tétracoordonnés (angles C—N—C voisins de 109°) et les groupements carboxyliques ionisés (distances C—O identiques, voisines de 1,25 Å). Ceci confirme l'hypothèse d'une structure de type « ion bipolaire » précédemment émise à la suite d'une étude par spectroscopie infrarouge de ce composé.

L'étude de ce composé est actuellement poursuivie afin de déterminer l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes et particulièrement celle de l'atome lourd et la nature et la force des liaisons $NH^{+} \ldots {}^{-}OOC$ intramoléculaires et $COO^{-} \ldots H_2O$.

(*) Séance du 13 juin 1966.

(*Institut de Magnétochimie du C. N. R. S.,*
Laboratoire de Cristallographie
de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique de l'oxopentafluoromolybdate V de potassium à une molécule d'eau*, K_2MoOF_5-H_2O. Note (*) de MM. **Daniel Grandjean** et **Raymond Weiss**, présentée par M. Jean Wyart.

L'oxopentafluoromolybdate V de potassium à une molécule d'eau cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace non centré C 2. La structure cristalline a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Elle a été affinée selon une méthode de moindres carrés, avec facteurs d'agitation thermique isotrope.

Le présent travail fait partie d'une étude générale des composés oxofluorés et peroxofluorés du molybdène V et VI [(1), (2)].

L'oxopentafluoromolybdate V de potassium à une molécule d'eau, K_2MoOF_5-H_2O a été préparé selon la méthode indiquée par Mauro (3). Il cristallise dans le système monoclinique sous forme de fines lamelles bleu vert.

Les paramètres cristallins, calculés après enregistrement de l'espace réciproque, indexation d'un diffractogramme et affinement (4) sont :

$$a = 8{,}533 \pm 0{,}007\ \text{Å}, \qquad b = 8{,}508 \pm 0{,}008\ \text{Å},$$
$$c = 9{,}107 \pm 0{,}008\ \text{Å}, \qquad \beta = 100^\circ 03' \pm 7'$$
$$(\lambda_{\text{Cu}K_\alpha} = 1{,}5418\ \text{Å}).$$

Les extinctions systématiques relevées : réflexions hkl telles que $h + k = 2n + 1$, sont compatibles avec les groupes de symétrie C 2, C m et C $2/m$. Le nombre de motifs par maille période est de 4 ($d_0 = 3{,}09$; $d_c = 3{,}04$).

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions $0{,}7 \times 0{,}5 \times 0{,}05$ mm ont été enregistrées à l'aide d'un rétigraphe muni d'un dispositif intégrateur. Elles ont été mesurées par microdensitométrie et corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption. Les facteurs d'absorption ont été calculés, sur ordinateur C. D. C. 3600, à l'aide du programme « Absorba » (5).

Les coordonnées atomiques du molybdène ont été déterminées à l'aide des projections de Patterson suivant les axes [100] et [010]; celles des atomes de potassium, fluor et oxygène à l'aide des sections de densité électronique, selon la méthode de l'atome lourd. Le groupe d'espace est C 2.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température obtenus après affinement selon une méthode de moindres carrés, réalisé sur ordinateur C. D. C. 3600, à l'aide du programme « Rafficris » (6) sont indiqués dans

TABLEAU I.

Atomes.	Positions.	x.	y.	z.	B.
Mo	4 (c)	0,213 1	0	0,265 0	2,5
K_1	4 (c)	0,197 7	0,490 2	0,204 7	4,2
K_2	2 (b)	0	0,238 7	0,500	3,7
K_3	2 (b)	0	0,750 8	0,500	2,7
F_1	4 (c)	—0,001 0	—0,040 4	0,267 0	4,5
F_2	4 (c)	0,232 7	0,003 3	0,490 2	4,5
F_3	4 (c)	0,442 3	—0,012 3	0,312 2	4,5
F_4	4 (c)	0,232 6	0,219 4	0,251 3	5,0
F_5	4 (c)	0,213 3	—0,215 2	0,300 7	3,5
O	4 (c)	0,206 2	—0,031 5	0,083 8	4,5
$(H_2O)_I$	2 (a)	0	0,320 5	0	5,0
$(H_2O)_{II}$	2 (a)	0	0,749 0	0	5,0

le tableau I. Le facteur résiduel $R = \sum \| F_0 | - | F_c \| / \sum | F_0 |$ portant sur 312 réflexions indépendantes est 0,124.

La comparaison des distances molybdène-ligands a permis de distinguer l'atome d'oxygène des cinq atomes de fluor. Le molybdène est entouré de quatre fluors situés à des distances pratiquement équivalentes de 1,86, 1,88, 1,93 et 1,86 Å, d'un fluor à 2,02 Å et d'un oxygène à 1,66 Å.

Les molécules d'eau du type I sont liées aux atomes de fluor par des liaisons hydrogène faibles (la distance correspondante est de 2,88 Å), et les molécules d'eau du type II aux atomes d'oxygène par des liaisons hydrogène fortes (la distance correspondante est de 2,58 Å).

Le calcul des déviations standard ainsi que la comparaison des structures cristallines des trois composés $K_2MoO_3F_4$-H_2O, $K_2MoO_2F_4$-H_2O et K_2MoOF_5-H_2O est en cours.

(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) D. GRANDJEAN et R. WEISS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 448.
(2) D. GRANDJEAN et R. WEISS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1864.
(3) F. MAURO, *Att. Accad. dei Lincei*, (4), Mem. 5, 1889, p. 398.
(4) D. GRANDJEAN, J. P. WENDLING, R. WEISS et R. STROSSER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 87, 1964, p. 86.
(5) D. GRANDJEAN et R. STROSSER (à paraître).
(6) D. GRANDJEAN et R. STROSSER, Notice interne à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

(*Laboratoire de Chimie structurale, Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude des zinco, cobalto et nickelo-molybdates d'ammonium et d'hydronium.* Note (*) de M. **Henri Pezerat**, Mmes **Irène Mantin** et **Simone Kovacevic**, présentée par M. Jean Wyart.

Après une étude des variations de maille de ces composés dues à leur caractère lacunaire, il est procédé à la recherche des formules structurales. Des comparaisons avec d'autres phases, on déduit un choix préférentiel pour un type de formule où les ions hydronium et ammonium peuvent se substituer les uns aux autres.

Dans une première Note (1) nous avons publié les domaines de précipitation de ces composés regroupés sous la dénomination générale de phase φ_y. A la différence des métallo-molybdates acides d'alcalins (phases φ_x), dont l'étude a fait l'objet d'une seconde Note (2), l'édifice structural des phases φ_y semble inconciliable avec les cations alcalins de faible rayon ionique, aussi n'existe-t-il que les sels d'ammonium et un seul sel de potassium (avec le zinc).

L'étude complète de ces composés a été essentiellement menée à l'aide des phases φ_y(Zn-NH_4) qui sont susceptibles de présenter un très bon état de cristallisation. Les cristaux (dont la taille peut atteindre le 1/10 de millimètre), ont fréquemment une forme d'obus, l'axe de celui-ci étant l'axe ternaire de la maille élémentaire qui est rhomboédrique.

Pour faciliter les comparaisons nous utiliserons les mailles multiples, hexagonales. Pour quatre composés, nous avons obtenu les résultats suivants :

	a.	*c.*
φ_y(Zn-NH_4).................	6,113 Å	21,80 Å
φ_y(Co-NH_4).................	6,090 »	21,77 »
φ_y(Ni-NH_4).................	6,012 »	21,75 »
φ_y(Zn-K)..................	6,100 »	21,51 »

En réalité les paramètres ci-dessus ne sont valables que rapportés à une préparation donnée, toute modification notable des conditions opératoires entraînant leur variation [par exemple pour φ_y(Zn-NH_4) : 6,103 Å $\leq a \leq$ 6,121 Å et 21,67 Å $\leq c \leq$ 21,89 Å].

On retrouve ici le phénomène déjà noté dans le cas des phases φ_x, en l'occurrence une variation des paramètres cristallins en fonction du taux de lacunes des composés.

A l'extrême, dans le cas des composés φ_y(Co-NH_4), la variation des paramètres peut conduire à une perte de la symétrie rhomboédrique. On peut alors recourir, pour poursuivre les comparaisons, à une maille multiple, orthorhombique.

Il s'est révélé impossible de suivre complètement les variations de composition chimique correspondant à ces variations de paramètres cristallins. En effet, les composés où les paramètres cristallins sont les plus grands

sont en même temps toujours accompagnés, lors de leur précipitation, d'une phase amorphe, en faible quantité. La recherche des formules structurales a été faite sur des composés φ_y(Zn-NH_4) synthétisés en utilisant des valeurs de ρ inférieures à 1,75 [3], les seuls présentant des garanties de pureté suffisantes [4].

Pour trois composés, en utilisant les volumes des mailles, les densités et les données de l'analyse, nous avons obtenu, en nombre d'atomes par maille élémentaire rhomboédrique, les valeurs suivantes :

Mo..............	1,91	1,91	1,91
Zn..............	1,97	1,89	1,99
NH_4..............	1,1	1,2	1,4
H..............	2,9	2,7	2,2
O..............	9,7	9,6	9,5

Comme dans le cas des phases φ_x, il apparaît la possibilité de lacunes cationiques, mais nous nous heurtons à un problème nouveau, celui d'un déficit en oxygène par rapport à un nombre « idéal » de 10.

Si l'on admet comme nous l'avons fait dans les phases φ_x que les formules statistiques réelles s'écrivent par compensation protonique des lacunes cationiques, la recherche des formules « idéales » conduit à la première variante suivante :


(I) $$(NH_4)_2H_2Zn_2Mo_2O_{10}.$$

Or les extinctions observées dans les diagrammes de diffraction et les quelques éléments d'information que nous possédons sur la formule conduisent à trois groupes spatiaux possibles : R $\bar{3}$, R 32 et R $\bar{3}$ *m*. Dans les trois cas nous sommes amenés à situer les six cations sur l'axe ternaire, six oxygènes en position générale, trois dans une position particulière donnée et le dernier sur l'axe ternaire (à l'origine ou au centre de la maille).

Ce dixième atome d'oxygène, appartenant sans doute à un groupe H_2O ou H_3O [5], apparaît ainsi s'apparenter beaucoup plus aux cations qu'aux polyèdres anioniques de coordination. A ce titre il n'apparaît pas impossible d'envisager qu'il présente également un caractère lacunaire. De ces considérations on déduit une seconde formule « idéale » plus proche de la réalité :


(II) $$(NH_4)_2Zn_2Mo_2O_9(H_2O).$$

Écrire les formules réelles à partir de cette formule (II) et des résultats expérimentaux donnés ci-dessus, fait apparaître que la somme des groupes H_2O et NH_4 est toujours inférieure à 2. Il est donc possible d'imaginer une troisième formule « idéale » où les groupes NH_4 et H_2O (ou H_3O) se substituant l'un à l'autre, occupent les mêmes sites cristallographiques [soit (00z) et (00$\bar{z}$) dans la maille hexagonale]. On obtient ainsi la formule


(III) $$(NH_4)_{2-x}(H_3O)_xZn_2Mo_2O_9.$$

Cette dernière formule a l'avantage d'être corroborée par les faits suivants :

1° Nous avons, dans une Note précédente (1), signalé parmi les molybdates hydratés, l'existence d'un oxyde zinco-molybdique hydraté, riche en zinc, la phase φ_b. Ce composé est isomorphe (6) des phases φ_y, bien qu'il ne contienne pas de groupes (NH_4). Comme il est difficile de supposer un caractère totalement lacunaire sur un élément donné de la structure, il apparaît vraisemblable que des groupes (H_3O) jouent dans cette phase, le rôle joué dans φ_y par un mélange de groupes (NH_4) et (H_3O).

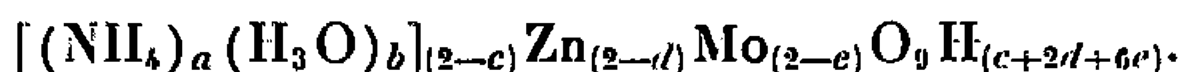
2° Les phases φ_y peuvent être décrites en utilisant une maille multiple monoclinique. On peut alors facilement comparer — par exemple avec le couple (Co-NH_4) — les mailles respectives de la phase φ_x et de la phase φ_y. On obtient :

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	V (Å³).
Phase φ_x.......	9,64	6,56	7,93	115°36′	452
» φ_y.......	10,53	6,08	8,06	116°2′	464

Il apparaît ainsi une parenté structurale évidente entre les deux phases. Si l'on procède maintenant à une comparaison des formules, ramenées au contenu des mailles monocliniques, il en ressort que l'utilisation de la variante (II) conduirait à un important écart entre les volumes des phases φ_x et φ_y. Or, dans l'exemple choisi, celui-ci n'est que de 2,7 %, soit de l'ordre de grandeur des variations de volume imputables au taux de lacunes.

Nous retiendrons donc préférentiellement la formule (III) comme représentative des phases φ_y et nous les considérerons comme des métallo-molybdates doubles d'ammonium et d'hydronium.

A la formule idéale retenue correspond la formule réelle suivante :



$$[(NH_4)_a(H_3O)_b]_{(2-c)}Zn_{(2-d)}Mo_{(2-e)}O_9H_{(c+2d+6e)}.$$

A la différence des phases φ_x où les alcalins et les ions hydronium jouent des rôles nettement distincts, ces rôles sont confondus dans les phases φ_y, ce qui explique sans doute l'impossibilité d'obtenir ces phases avec les alcalins de faible rayon ionique.

Les sels de zinc sont blancs, les sels de nickel sont jaune vert et les sels de cobalt sont mauve rose. Lors des chauffages les pertes d'eau et d'ammoniac se situent entre 200 et 300°. Insolubles dans l'eau, ces sels résistent très bien (tout au moins pour les mieux cristallisés) à un traitement d'hydrolyse de 1 h dans l'eau à l'ébullition.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) H. Pezerat, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5490.

(2) H. Pezerat, Mmes I. Mantin et S. Kovacevic, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 95.

(3) Nous rappelons que ρ est le rapport de départ en équivalents, de la quantité de base A (OH) présente à la quantité stœchiométrique relative à la formule A_2MoO_4.

(4) Il est très difficile, en particulier pour les valeurs élevées de ρ, de garantir l'absence de précipitation d'hydroxyde $M(OH)_2$ très divisé. Les travaux de F. Corbet (*Thèse*, Université de Lyon, 1960) ont porté en grande partie sur les composés φ_y(Co-NH_4) et φ_y(Ni-NH_4), dénommés par l'auteur molybdates de « type B » et de « type M ». Mis à part le fait que ces composés n'ont pas alors été caractérisés comme des sels d'ammonium, nous ne pensons pas que puissent être retenues les autres données des analyses. Nous avons en effet vérifié que le mode de préparation utilisé par l'auteur est particulièrement défavorable à un bon état de cristallisation des composés et favorise par contre l'apparition des phases amorphes et des hydroxydes à l'état très divisé.

(5) Les spectres d'absorption en infrarouge permettent d'affirmer la présence d'eau mais ne permettent pas de faire la distinction entre les groupes (H_2O) et (H_3O).

(6) Cette phase φ_b s'indice dans une maille hexagonale de paramètres $a = 6,16$ Å et $c = 21,55$ Å. Il s'agit d'un composé non stœchiométrique, très riche en zinc (une analyse nous a donné un rapport Zn/Mo $\neq$ 2,5).

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure du fluorure de lanthane* LaF_3. Note (*) de Mme **Colette de Rango**, MM. **Georges Tsoucaris** et **Charles Zelwer**, présentée par M. Jean Wyart.

Les fluorures de terres rares (La, Ce, Nd) constituent une série de composés isomorphes cristallisant dans le système hexagonal ([1]). D'autres composés se rattachent probablement à cette série : UF_3, HoD_3 [([1]), ([2])]. La structure du fluorure de lanthane LaF_3 a été l'objet de nombreuses investigations tant par radiocristallographie [([2]), ([3]), ([4])] que par spectroscopie [([5]), ([6]), ([7])]. Mais ces différents travaux donnent des résultats contradictoires. Le tableau I résume les différentes expériences qui ont été menées.

Les premiers diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés à partir d'une poudre préparée par le Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S. de Bellevue (J. C. Achard). Ensuite, nous avons enregistré le diagramme d'un monocristal synthétisé au laboratoire de P. C. M. du C. N. E. T. (MM. Deutchbein et Petit-Ledu) et le diagramme d'une poudre fournie par la Compagnie Varian.

1. *Détermination des paramètres de la maille cristalline et du nombre d'unités* LaF_3 *par maille.* — A partir de nos diagrammes nous avons trouvé

$$a = 7{,}16\,\text{Å} \pm 0{,}01, \qquad c = 7{,}36\,\text{Å} \pm 0{,}01, \qquad Z = 6.$$

Les réflexions enregistrées sont de deux types :

— les réflexions $hk.1$ avec $h - k = 3n$, qui peuvent s'interpréter avec une maille plus petite :

$$a = 4{,}13\,\text{Å}, \qquad c = 7{,}36\,\text{Å}, \qquad Z = 2;$$

— les réflexions $hk.1$ avec $h - k = 3n$, qui sont systématiquement plus faibles, ne peuvent être mises en évidence que par diffraction neutronique, ou par diffraction des rayons X avec un rayonnement de petite longueur d'onde (AgK_α).

2. *Détermination du groupe spatial.* — Les enregistrements 4, 5 et 6 correspondent à la symétrie de Laüe $6/mmm$. Nous avons vérifié dans l'expérience 3 l'égalité des réflexions $h01$ et $\bar{h}01$ pour les réflexions de surstructure (réflexions du deuxième type).

Les expériences 3, 4, 5 et 6 mettent en évidence l'extinction systématique

$$h = -k, \qquad k = -i, \qquad i = -h.$$

Les groupes spatiaux compatibles avec le groupe de Laüe et la loi d'extinction sont les groupes :

$$P\,6_3/mcm\,(193), \quad P\,6_3\,cm\,(185), \quad P\,\bar{6}\,c\,2\,(188).$$

TABLEAU I.

Tableau récapitulatif des différents diagrammes de diffraction enregistrés.

	Diagramme.					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Appareil :						
	Diffractomètre	Diffractomètre	Diffractomètre	Chambre de précession	Chambre de précession	Chambre de Weissenberg
Échantillon :						
	Poudre	Poudre	Monocristal $8 \times 2 \times 2$ mm	Plaquette perpendiculaire à c, épaisseur : 0,3 mm	Plaquette perpendiculaire à a^*, épaisseur : 0,3 mm	Cylindre parallèle à c, diamètre : 0,3 mm
Rayonnement :						
	CuK_α	Neutrons $\lambda = 1,133$ Å	Neutrons $\lambda = 1,133$ Å	AgK_α	AgK_α	AgK_α
Partie du réseau réciproque enregistrée :						
	$0° < 2\theta < 60°$	$0° < 2\theta < 85°$	$ho.1$	$hk.0$	$hh.1$	$hk.0$
			–	$hk.1$	$h(h+1).1$	$hk.1$
			–	$hk.2$	$h(h+2).1$	$hk.2$
			–	–	–	$hk.3$
			–	–	–	$hk.4$
			–	–	–	$hk.5$

L'expérience 1 a été effectuée au C.N.E.T. par J. Burgeat, les expériences 2 et 3 ont été effectuées au C.E.N. de Saclay en collaboration avec P. Mériel.

La réflexion 00.8 enregistrée dans l'expérience 3 est nulle. On montre que pour toutes les structures possibles dans les groupes $P\,6_3/mcm$ et $P\,\bar{6}\,c\,2$ le facteur de structure calculé correspond obligatoirement à une intensité observable.

Si l'on tient compte en outre de l'impossibilité de concevoir des modèles compatibles avec les rayons ioniques, nous pouvons affirmer que le groupe $P\,6_3\,cm$ est le seul groupe possible. La maille contient alors un atome de lanthane et quatre atomes de fluor indépendants.

3. *Affinement des coordonnées atomiques par la méthode des moindres carrés.* — Deux séries de calculs ont été conduites indépendamment portant sur les deux groupes de données expérimentales obtenus par diffraction des neutrons :

— intensités de 36 réflexions $h0.1$ (tableau I, n° 3) introduites dans un calcul effectué par le programme de Busing et Levy;

— intensités des raies du diagramme de poudres introduites dans un calcul effectué au C. E. N. de Saclay par un programme spécialement conçu pour les diagrammes de poudres (P. Mériel).

TABLEAU II.

Valeurs finales et valeurs des écarts types correspondants des coordonnées atomiques et des facteurs de température.

Atomes.	x.	σ(x).	y.	σ(y).	z.	σ(z).	B.	σ(B).
La.......	0,671	0,001	0	–	0,25	–	0,33	0,16
F_1.......	0	–	0	–	0,310	0,003	0,42	0,13
F_2.......	1/3	–	2/3	–	0,210	0,002		
F_3.......	0,276	0,002	0	–	0,067	0,002		
F_4.......	0,372	0,002	0	–	0,404	0,002		

Les résultats obtenus dans ces deux séries de calculs sont concordants compte tenu de l'erreur expérimentale.

Nous donnons comme coordonnées finales celles qui proviennent du premier affinement.

Les coordonnées atomiques, les facteurs de température et les écarts types de toutes les variables sont donnés dans le tableau II ([8]). En fin de calcul, le facteur résiduel final

$$R = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum F_o^2}$$

est de 0,06.

(*) Séance du 27 juin 1966.

([1]) I. OFTEDAL, *Z. Phys. Chem.*, 5, 1929, p. 272.
([2]) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 388.
([3]) M. MANSMANN, *Z. anorg. allgem. Chemie*, 331, 1964, p. 98.
([4]) K. SCHLYTER, *Arkiv för kemi*, 5, 1952, p. 73.
([5]) J. M. BAKER et R. S. RUBINS, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 1353.
([6]) E. WONG, O. STAFSUDD et D. JOHNSTON, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 990.
([7]) W. F. KRUPKE et J. B. GRUBER, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1024.

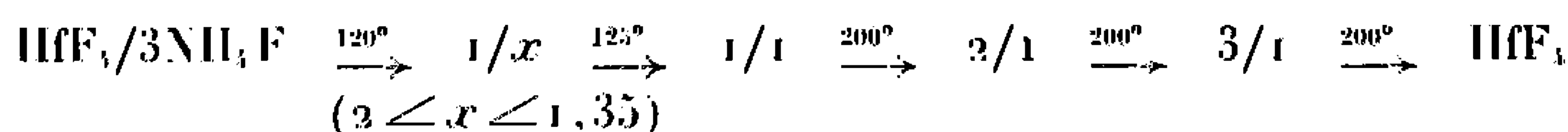
([8]) Nous avons assigné le même facteur de température à tous les atomes de fluor, afin de ne pas augmenter inconsidérément le nombre de variables à affiner.

(*Laboratoire de cristallographie, C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Comparaison des composés fluorés du hafnium et du zirconium.* Note (*) de M. **Bernard Gaudreau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude confirme la grande analogie des composés du hafnium et du zirconium. La diffraction X permet toutefois de distinguer les composés fluorés.

Le hafnium-heptafluorure d'ammonium est obtenu par action des fluorures NH_4F et NH_4HF_2 sur l'oxyde HfO_2, vers 130°C. Sa thermolyse libère NH_4F et aboutit à HfF_4 suivant la filiation



$$HfF_4/3NH_4F \xrightarrow{120^\circ} 1/x \xrightarrow{125^\circ} 1/1 \xrightarrow{200^\circ} 2/1 \xrightarrow{200^\circ} 3/1 \xrightarrow{200^\circ} HfF_4$$
$$(2 \leq x \leq 1,35)$$

analogue à celle observée avec $ZrF_4.3\,NH_4F$ (1). Le domaine de la phase $HfF_4.xNH_4F$ s'étend de $HfF_4.2\,NH_4F$ jusqu'à une limite, variable avec la température de thermolyse : $HfF_4.1,7\,NH_4F$ à 200°, $HfF_4.1,35\,NH_4F$ à 130-140°.

L'influence d'un élément trivalent : Fe, Al, Ga sur les réseaux cristallins et sur les propriétés diélectriques des hafnium-fluorures d'ammonium est sensible pour des titres analogues à ceux rencontrés pour les zirconium fluorures d'ammonium : contraction du réseau cristallin de $HfF_4.3\,NH_4F$, simplification de celui de $HfF_4.2\,NH_4F$, modification de la structure de $HfF_4.NH_4F$. Il suffit de 0,1 % de Fe_2O_3 dans HfO_2 pour aboutir à $HfF_4.NH_4F\alpha$ orthorhombique, par action de HNH_4F_2 sur ce mélange d'oxydes et thermolyse de l'heptafluorure ainsi obtenu. En l'absence d'un tel élément $HfF_4.NH_4F\gamma$ cristallise dans le système quadratique.

Les stabilités respectives des variétés cristallines α et γ de HfF_4, retrouvées à côté des variétés β et « amorphe » de ce fluorure, diffèrent faiblement de celles des variétés correspondantes de ZrF_4. La condensation de HfF_4 vapeur sur une paroi froide donne α en couche très mince, puis β en longs cristaux, beaucoup plus rapidement que dans le cas du zirconium. Pour fournir $HfF_4\alpha$ par thermolyse, les hafnium-fluorures d'ammonium doivent être préparés à partir de HfO_2 additionnée de 8 %, au moins, de Fe_2O_3; il suffit de 3 % de cet oxyde dans la zircone pour obtenir $ZrF_4\alpha$. A cette faible stabilité de la variété α, s'oppose une stabilité de la variété γ supérieure à celle de $ZrF_4\gamma$. La thermolyse de $HfF_4.NH_4F\gamma$ donne $HfF_4\gamma$ jusqu'à 450°C et la variété β seulement au-dessus; la température limite est 400°C pour ZrF_4.

Un composé $HfF_4.HF.2\,H_2O$ est obtenu à partir d'une solution (S) d'oxyde de hafnium dans HF 40 % (1 g/3 ml), concentrée vers 90°C jusqu'à saturation, puis ramenée vers 20°C. Abandonné à l'air ambiant il perd du gaz fluorhydrique, fixe de l'eau, et donne finalement $HfF_4.3\,H_2O$ en une semaine environ. Deux phases non stœchiométriques $HfF_4.xHF.(3-x)\,H_2O$

sont mises en évidence par diffraction X; la phase (I) correspond à $1 \leq x \leq 0,8$; la phase (II) à $0,5 \leq x \leq 0$. Pour $0,8 < x < 0,5$ les deux phases (I) et (II) sont en présence.

L'évaporation vers 20°C de la solution (S), en présence de sulfate de calcium, fournit la phase (I) avec une composition voisine de $HfF_4.0,8\,HF.2,1\,H_2O$ ($x \neq 0,8$). Un léger broyage la transforme en phase (II) sans changer la composition. Abandonnée ensuite à l'air libre, elle donne progressivement $HfF_4.3\,H_2O$ en conservant sa structure cristalline. Le domaine d'existence de la phase (II), $HfF_4.x HF.(3-x)\,H_2O$ correspond donc à $0,8 < x \leq 0$.

La phase (II) est obtenue de trois autres manières :

— évaporation vers 20°C sous vide (2 mm de mercure) de la solution (S), après passage par la phase (I) : $x \neq 0,5$;

— lavage à l'acétone des cristaux obtenus après concentration vers 90°C. puis refroidissement de la solution (S) : $x \neq 0,5$;

— recristallisation dans l'eau : $x \neq 0$.

TABLEAU I. — $HfF_4.HF.2H_2O$.

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	d_{cal} (Å)	*h k l*.
TF	8,06	8,080	0 1 0
m	5,48	5,478	1 0 1
m	4,91	4,910	0 0 2
m	4,53	4,534	1 1 1
m	4,20	4,196	0 1 2
m	4,04	4,040	0 2 0
F	3,30	3,300	2 0 0
tf	3,25	3,251	1 2 1
tf	3,12	3,120	0 2 2
m	3,055	3,055	2 1 0
m	2,930	2,932	1 0 3
m	2,753	2,757	1 1 3
f	2,738	2,739	2 0 2
f	2,695	2,693	0 3 0
f	2,592	2,594	2 1 2
ttf	2,557	2,556	2 2 0
f	2,374	2,373	1 2 3
tf	2,359	2,361	0 3 2
ttf	2,268	2,267	2 2 2
tf	2,144	2,147	3 0 1
tf	2,098	2,098	0 2 4
ttf	2,083	2,080	0 3 3
f	2,072	2,075	3 1 1
tf	2,020	2,020	0 4 0

$HfF_4.HF.2\,H_2O$ a été signalé, comme phase solide dans le système HfF_4-HF-H_2O à 25°C, par Buslaev et Nikolaev [2].

Les spectres de diffraction X des phases (I) et (II) se conservent sans modification décelable lorsque la composition varie, les atomes d'oxygène

et de fluor devant se remplacer dans les structures. La phase (I) n'est pas isotype de $ZrF_4.HF.nH_2O$, $2 \leqq n \leqq 4$ [1]. Son spectre X s'indexe bien dans le système orthorhombique (tableaux I et III) avec des paramètres voisins de ceux proposés par Waters [3] pour $ZrF_4.HF.3H_2O$. La phase (II) n'est pas isotype de $ZrF_4.3H_2O$ (tableau II).

TABLEAU II. — $HfF_4.3H_2O$.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).
TF	6,20	m	3,31
f	5,60	f	3,175
F	5,24	f	3,11
ft	4,88	f	3,08
ttf	4,33	ttf	2,97
ttf	4,23	f	2,795
f	3,83	f	2,753
f	3,80	tf	2,653
tf	3,605	tf	2,576
f	3,46	f	2,475
ttf	3,405		

La phase (II) fournit, par thermolyse vers 80°C sous azote, $HfF_4.H_2O$ dont les propriétés et la structure sont identiques à celles de $ZrF_4.H_2O$. Ce monohydrate donne notamment par chauffage sous air humide : $Hf(OH)_{0,15}F_{3,85}.H_2O$, $Hf_3(OH)_2F_{10}$, $HfOF_2$ et enfin HfO_2.

TABLEAU III.

Phases.	Systèmes.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	Z.
$HfF_4.3NH_4F$	Cub.	9,41	–	–	–	4
$HfF_4.2NH_4F$	Orth.	13,44	11,60	7,66	–	8
$HfF_4.NH_4F\alpha$	»	13,28	7,90	7,69	–	8
$HfF_4.NH_4F\gamma$	Quad.	7,87	–	6,80	–	4
$HfF_4\alpha$	»	7,85	–	7,67	–	7
$HfF_4\beta$	Monocl.	11,74	9,91	7,66	126°09′	12
$HfF_4.HF.2H_2O$	Orth.	9,82	8,08	6,60	–	4
$HfF_4.H_2O$	Quad.	7,68	–	11,60	–	8
$Hf_3(OH)_2F_{10}$	Orth.	9,60	7,88	6,58	–	2
$HfO_{0,67}F_{2,67}$	Cub.	3,97	–	–	–	1
$HfO_{0,46}F_{3,08}$	Orth.	11,86	7,82	4,00	–	6
$HfO_{0,44}F_{3,12}$	Quad.	5,61	–	7,91	–	4
$HfO_{0,25}F_{3,50}$	»	5,59	–	7,88	–	4

Les oxydes de hafnium ne se distinguent pas de ceux de zirconium. On retrouve quatre phases ZrO_xF_{4-2x} dont trois non stœchiométriques avec

$$1,30 \leqq x \leqq 1,$$
$$x = 0,67,$$
$$0,67 < x < 0,44,$$
$$0,44 \leqq x \leqq 0,25.$$

Zirconium et hafnium peuvent s'y remplacer en toutes proportions. Les oxyfluorures mixtes de zirconium et hafnium sont obtenus par fixation de ZrF_4 vapeur sur HfO_2, et par action à l'état solide du fluorure d'un métal sur l'oxyde de l'autre.

Ainsi, les préparations, la composition et la stabilité thermique ne permettent pratiquement pas de distinguer les composés fluorés du zirconium de ceux du hafnium. Le passage des premiers aux seconds entraîne une diminution du volume de la maille cristalline avec conservation de la structure, sauf pour les fluorhydrates et le trihydrate pour lesquels un changement de symétrie survient. Ces faits sont normaux d'après la différence des rayons ioniques, $r_{Zr^{4+}} = 0,87$ Å, $r_{Hf^{4+}} = 0,84$ Å (Goldschmidt).

(*) Séance du 13 juin 1966.

(1) B. GAUDREAU, *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 1.
(2) YU. A. BUSLAEV et N. S. NIKOLAEV, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 135, 1960, p. 1385.
(3) T. N. WATERS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 1960, p. 320.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude magnétique des sulfures et oxysulfures d'uranium et de potassium.* Note (*) de MM. **Jean Padiou** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la susceptibilité magnétique de sulfures et d'oxysulfures doubles d'uranium et de potassium montre que l'uranium est tétravalent dans $K_2U_2O_2S_5$, $\mu_{eff} = 2,83$ et $K_2U_2O_2S_3$, $\mu_{eff} = 2,81$ et trivalent dans KUOS, $\mu_{eff} = 3,25$ et KUS_2, $\mu_{eff} = 3,40$; ce dernier, au-dessous de 160°K, se comporte comme un ferromagnétique.

Dans une Note précédente [1] nous avons donné les méthode de préparation des oxysulfures doubles $K_2U_2O_2S_5$, $K_2U_2O_2S_3$, KUOS et du thiouranite KUS_2. Il était intéressant d'effectuer, sur ces composés, des études magnétiques qui permettent, en particulier, la détermination du degré d'oxydation de l'uranium, difficile à atteindre dans ce cas, par voie chimique.

Nous avons fait les mesures de susceptibilités magnétiques sous atmosphère d'hélium (pression : 500 mm de mercure) dans un cryostat à azote liquide, à chauffage interne, qui permettait de travailler de 86 à 295°K.

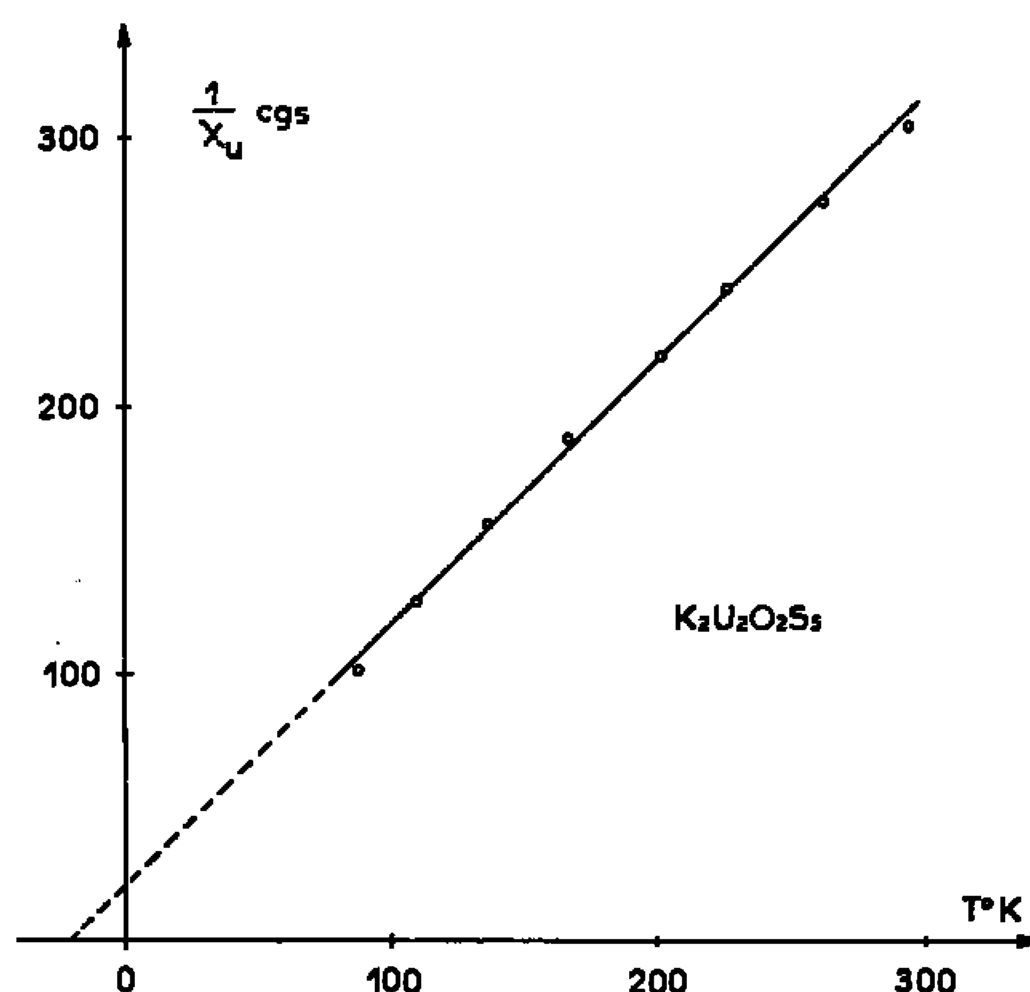


Fig. 1.

a. Étude des oxysulfures $K_2U_2O_2S_5$ *et* $K_2U_2O_2S_3$. — Ces deux composés sont paramagnétiques, la loi de Curie-Weiss $\chi u = C/(T + \Delta)$ étant vérifiée. χu est la susceptibilité magnétique rapportée à un ion-gramme d'uranium après corrections diamagnétiques. Nous avons représenté (*fig.* 1 et 2) les variations de $1/\chi u$ en fonction de la température absolue.

— Pour $K_2U_2O_2S_5$ les constantes sont : $C = 1,01 \pm 0,04$ et $\Delta = 20 \pm 1$°K; le moment effectif est $\mu_{eff} = 2,83 \pm 0,02\ \mu_B$;

— Pour $K_2U_2O_2S_3$ les constantes sont : $C = 0,99 \pm 0,04$ et $\Delta = 16 \pm 1$°K; le moment effectif est $\mu_{eff} = 2,81 \pm 0,02\ \mu_B$.

Ces valeurs des moments magnétiques effectifs sont très voisines de la valeur théorique : 2,83 μ_B, correspondant au moment de spin seul pour

deux électrons célibataires; ceci nous permet de conclure que dans ces deux composés, l'uranium est au degré d'oxydation IV; la configuration électronique la plus probable étant $6\,d^2$.

Cette étude magnétique nous permet en outre de montrer que $K_2U_2O_2S_6$ est un polysulfure comme nous l'avait laissé prévoir l'étude chimique.

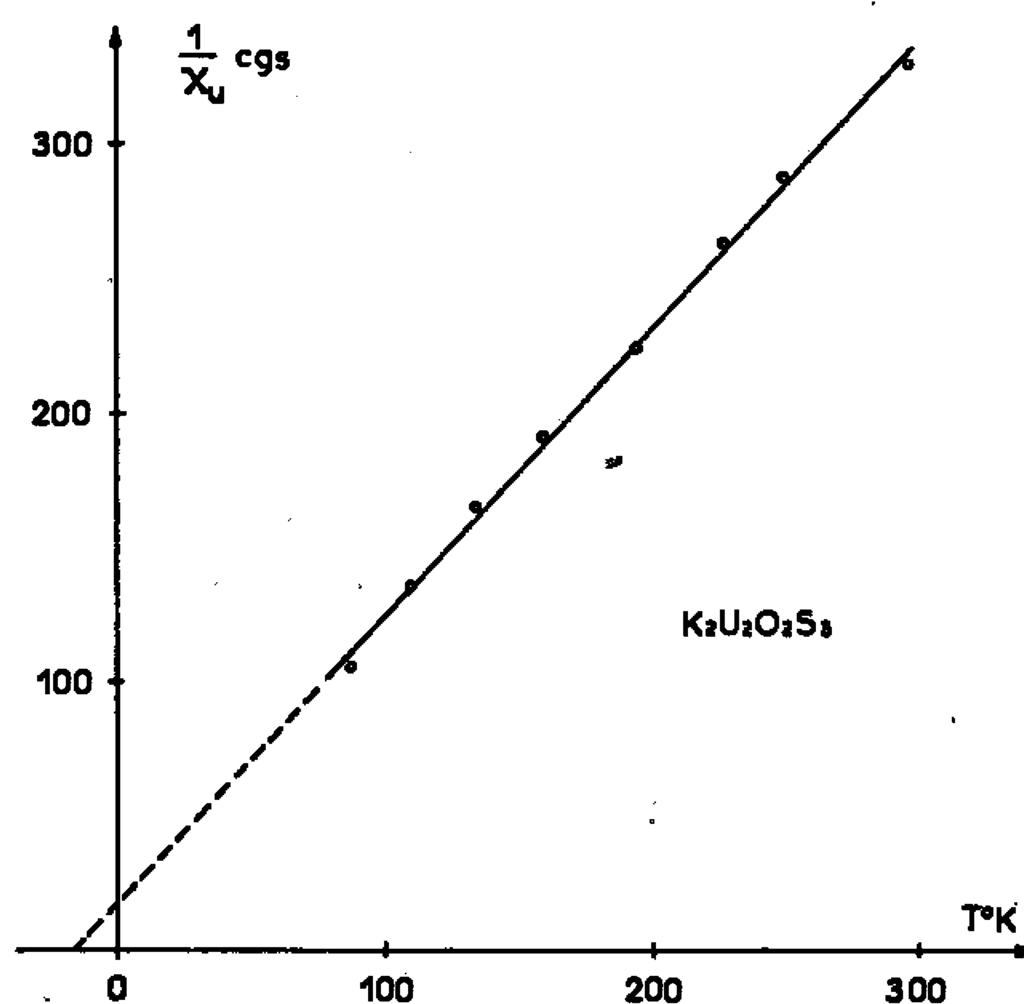


Fig. 2.

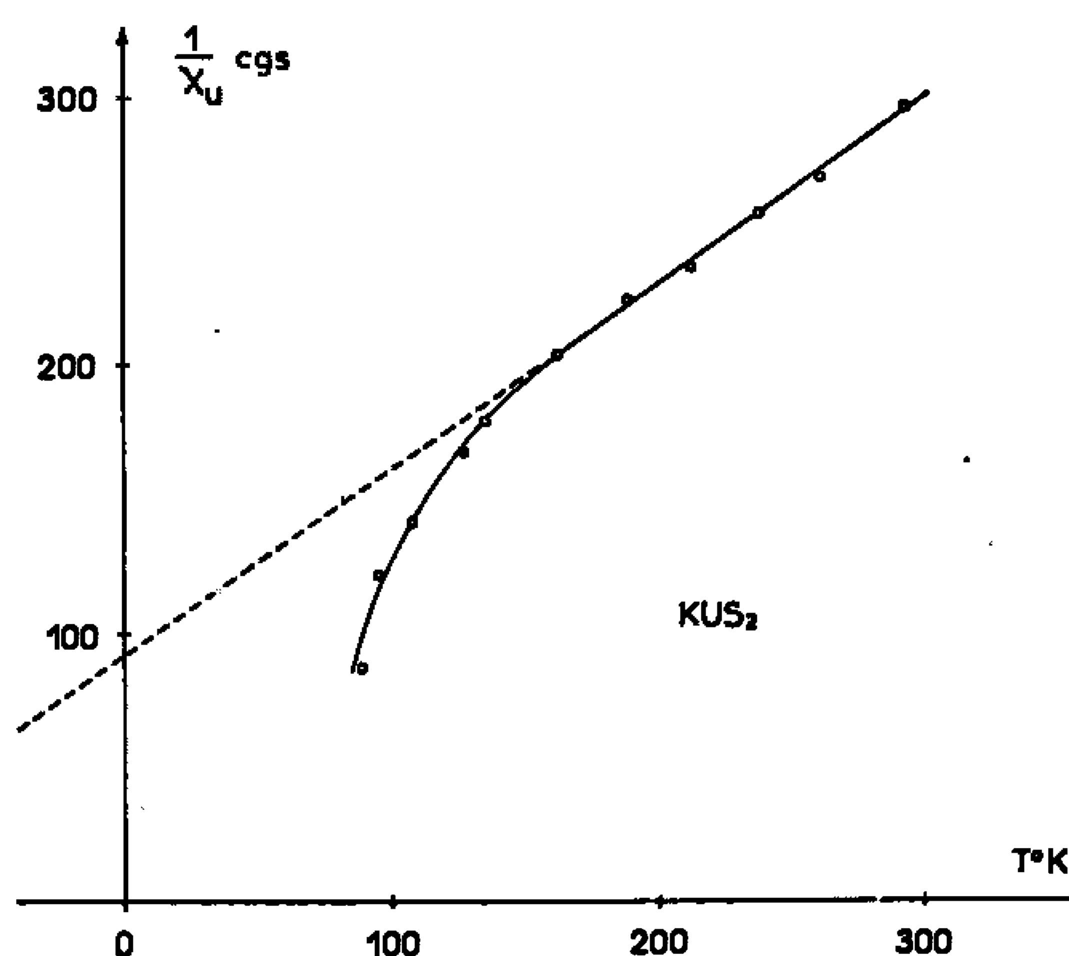


Fig. 3.

En effet, la perte de deux atomes de soufre conduit à $K_2U_2O_2S_3$, par traitement sous vide, sous azote, ou plus facilement sous hydrogène sans entraîner de modifications du degré d'oxydation.

b. Étude du thiouranite KUS_2. — Le thiouranite a été étudié dans les mêmes conditions expérimentales. La courbe $1/\chi u = f(T)$ (*fig.* 3) comporte une anomalie vers les basses températures.

— De 300 à 160°K, KUS_2 suit la loi de Curie-Weiss; les constantes sont : $C = 1{,}43 \pm 0{,}04$ et $\Delta = 130 \pm 6$°K; $\mu_{eff} = 3{,}40 \pm 0{,}02\ \mu_B$.

Les valeurs des moments magnétiques effectifs trouvés pour les quelques composés de l'uranium trivalent qui ont été étudiés [2] s'étendent de 3,03

à 3,66 μ_B; cette dernière valeur donnée par Nguyen Nghi et coll. ([3]) pour UF_3 est la plus proche de la valeur théorique $\mu_{eff} = 3{,}62\ \mu_B$ calculée pour une configuration $5f^3$, avec couplage spin-orbite. La valeur que nous trouvons pour KUS_2 confirme bien que, dans ce composé, l'uranium est au degré d'oxydation III.

— Au-dessous de 160°K, $1/\chi u = f(T)$ ne suit plus la loi de Curie-Weiss et nous observons une augmentation de plus en plus importante de χu quand la température décroît; le phénomène est particulièrement net vers 87°K, température minimale que nous pouvions réaliser. Cet écart à la loi de Curie est caractéristique du ferromagnétisme ou du ferrimagnétisme; nous envisageons une étude magnétique à plus basse température.

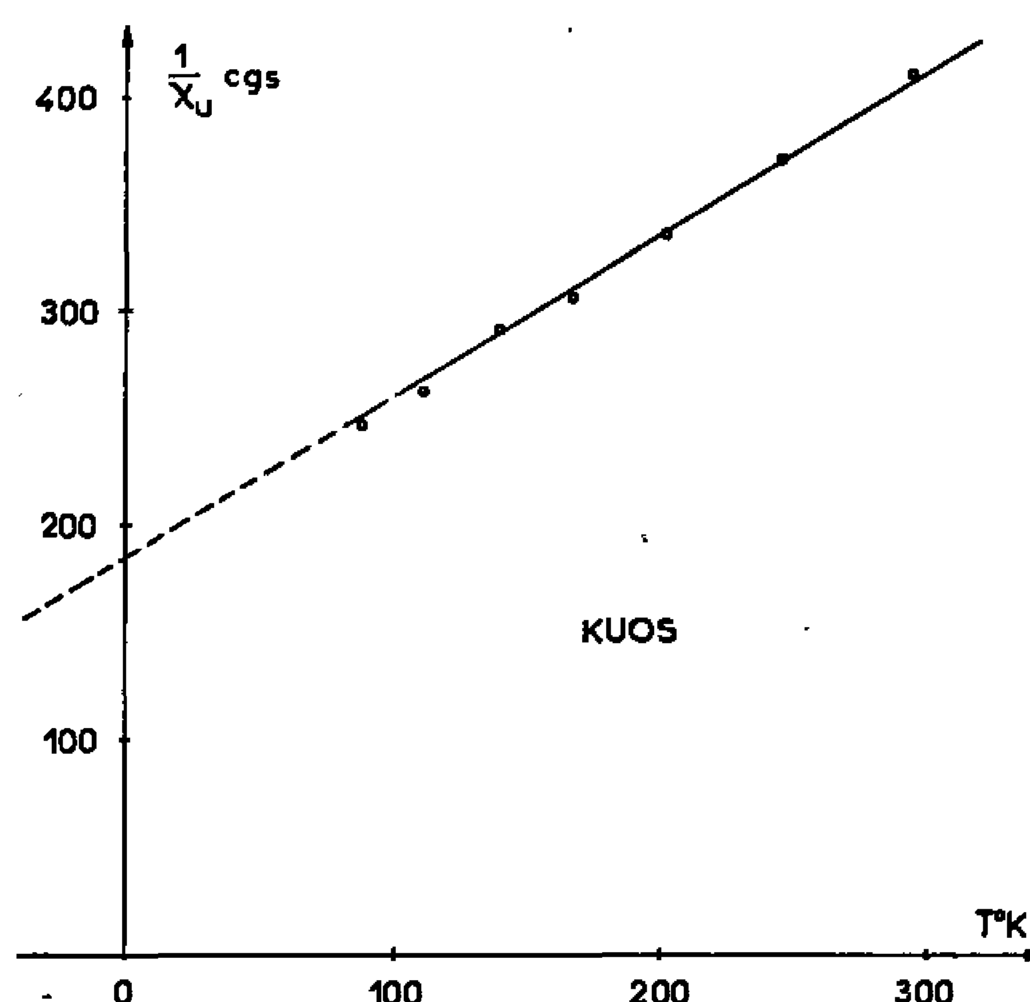


Fig. 4.

c. *Étude de l'oxysulfure* KUOS. — Ce composé est paramagnétique (*fig.* 4); les constantes sont : $C = 1{,}32 \pm 0{,}04$ et $\Delta = 242 \pm 13$°K; $\mu_{eff} = 3{,}25 \pm 0{,}02\ \mu_B$. Cette valeur du moment magnétique effectif bien que plus faible que la valeur théorique (3,62 μ_B) est toutefois comprise dans l'intervalle des valeurs signalées plus haut pour les composés de U (III), mais KUOS présente une valeur remarquablement élevée de la constante Δ.

MM. Plurien, Nguyen Nghi et leurs collaborateurs du C. E. N. de Saclay nous ont aidés dans la réalisation du cryostat.

(*) Séance du 13 juin 1966.

([1]) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1869.

([2]) V. M. Vdovenko, *Chemistry of Uranium and Transuranium Elements*, AEC-tr-6421, 1960, p. 458.

([3]) Nguyen-Nghi, A. J. Dianoux et H. Marquet-Ellis, *Comptes rendus*, 259, 1954, p. 811.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention du benzènecarbothioate de O-triphénylsilyle et du benzènecarbothioate de O-triméthylsilyle.* Note (*) de MM. **Bernard Martel** et **Norbert Duffaut**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs ont synthétisé de plusieurs manières les benzènecarbothioates de triméthylsilyle et de triphénylsilyle et ont montré que, quelles que soient les méthodes de préparation utilisées, ils ont toujours obtenu les dérivés O-triméthylsiliciés et O-triphénylsiliciés.

Les esters siliciques de formule générale $RCOOSiR'_3$ ont fait l'objet de nombreux travaux, mais les recherches sur les thioesters de formule brute $RCSOSiR'_3$ n'ont pas été entreprises jusqu'à ce jour.

On connaît en Chimie organique, les benzènecarbothioates de S-alkyle $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SR$ [(1) à (4)] et les benzènecarbothioates de O-alkyle $C_6H_5-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-OR$ (4). Nous avons essayé, par diverses voies, de préparer les deux types correspondants de thioesters siliciques mais, dans tous les cas, c'est l'ester O-silicié qui apparaît.

1. *Benzènecarbothioate de O-triphénylsilyle.* — Par action de l'acide benzènecarbothioïque sur le triphénylchlorosilane en présence de triéthylamine, au reflux du cyclohexane pendant 48 h, nous obtenons un dérivé jaune cristallisé (F 92°). Ce dérivé est un benzènecarbothioate de triphénylsilyle.

En effet, l'hydrolyse de ce composé conduit au triphénylsilanol et à l'acide benzènecarbothioïque qui s'oxyde à l'air en disulfure de benzoyle.

Par action du nitrate d'argent sur ce benzènecarbothioate de triphénylsilyle, nous obtenons le benzoate de triphénylsilyle.

D'autre part, le spectre infrarouge de l'ester silicié montre qu'il n'y a aucune absorption entre 1600 et 1800 cm^{-1}.

Ceci indique que le composé obtenu ne possède pas dans sa molécule de groupement carbonyle. Nous avons donc préparé le benzènecarbothioate de O-triphénylsilyle, F 92°; $C_{25}H_{20}OSSi$: calculé %, C 75,75; H 5,05; S 8,08; Si 7,10; trouvé %, C 75,45; H 5,30; S 8,10; Si 7,20.

L'équation de la réaction est la suivante :



$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-H + (C_6H_5)_3Si-Cl \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} C_6H_5-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-O-Si(C_6H_5)_3 \qquad (I)$$

Par ailleurs, en chauffant un mélange de chlorure de benzoyle et de triphénylsilanethiol au reflux du xylène, pendant 17 h, nous obtenons un benzènecarbothioate de triphénylsilyle (Rdt 65 %) dont le spectre infrarouge est superposable, point par point, avec celui du composé (I).

L'équation de la réaction est la suivante :

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H-S-Si(C_6H_5)_3 \rightarrow C_6H_5-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-O-Si(C_6H_5)_3 + HCl.$$

Enfin, par chauffage d'un mélange de triphénylsilylamine et de disulfure de benzoyle, au reflux du cyclohexane pendant 3 h, nous recueillons le benzènecarbonamide et le dérivé (I) (Rdt 85 %).

L'équation de la réaction est la suivante :

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + (C_6H_5)_3Si-NH_2$$
$$\rightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + C_6H_5-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-O-Si(C_6H_5)_3 + S\downarrow$$

Donc, dans les trois cas, nous avons isolé le même benzènecarbothioate de O-triphénylsilyle.

2. *Benzènecarbothioate de O-triméthylsilyle.* — L'acide benzènecarbothioïque réagit d'une manière analogue avec le triméthylchlorosilane.

Ainsi, par action de l'acide benzènecarbothioïque sur le triméthylchlorosilane, en présence de triéthylamine, au reflux du cyclohexane pendant 17 h, nous obtenons un liquide jaune.

Par hydrolyse du produit ainsi préparé, nous isolons l'hexaméthyldisiloxane et le disulfure de benzoyle.

D'autre part, l'oxydation au moyen du nitrate d'argent donne le benzoate de triméthylsilyle.

Comme pour le dérivé triphénylsilicié, le spectre infrarouge de ce composé montre qu'il n'y a aucune absorption entre 1600 et 1800 cm^{-1}.

Nous avons donc préparé le benzènecarbothioate de O-triméthylsilyle, É_1 98-99°; n_D^{20} 1,557; d_4^{20} 1,035; $C_{10}H_{14}OSSi$: calculé %, C 57,14; H 6,66; S 15,23; Si 13,33; trouvé %, C 57,3; H 6,50; S 15,30; Si 13,5.

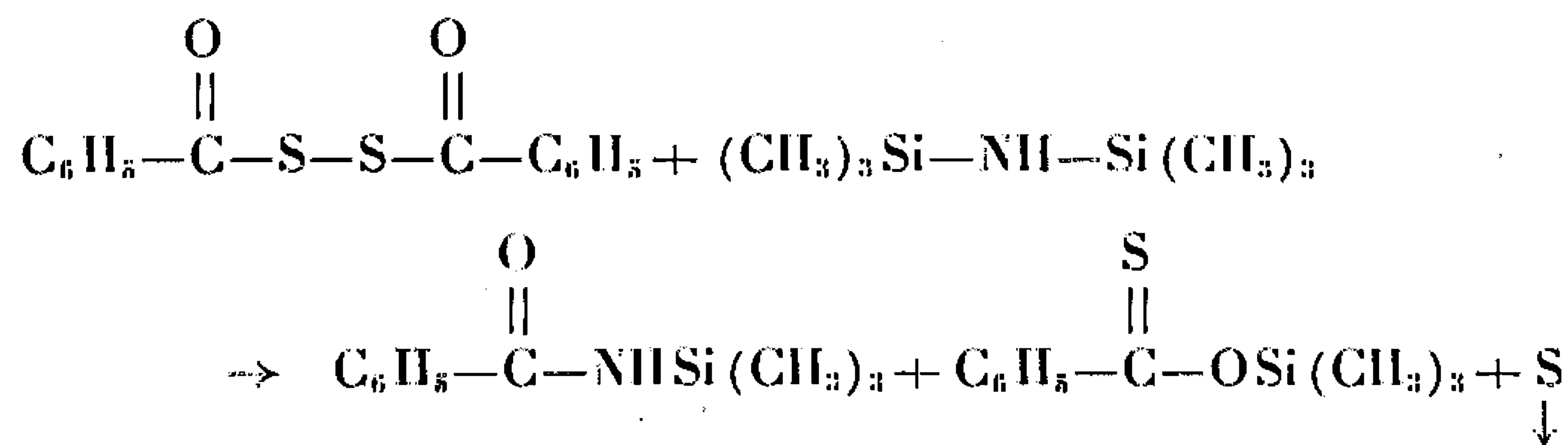
Par ailleurs, en chauffant un mélange de N-phényltriméthylsilylamine et de disulfure de benzoyle au reflux du cyclohexane, pendant 14 h, nous recueillons le N-phénylbenzènecarbonamide, du soufre et le benzènecarbothioate de O-triméthylsilyle, identique à celui qui avait été obtenu dans l'expérience précédente.

L'équation de la réaction est donc la suivante :

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + C_6H_5-NH-Si(CH_3)_3$$
$$\rightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-C_6H_5 + C_6H_5-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-OSi(CH_3)_3 + S\downarrow$$

Notons que dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, l'hexaméthyldisilazane réagit sur le disulfure de benzoyle en donnant le N-triméthylsilylbenzènecarbonamide, le benzènecarbothioate de O-triméthylsilyle et du soufre.

L'équation de la réaction est la suivante :



$$C_6H_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-S-S-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + (CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$$

$$\rightarrow C_6H_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NHSi(CH_3)_3 + C_6H_5-\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-OSi(CH_3)_3 + S\downarrow$$

(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) RALSTON, SEGEBRECHT et BAUER, *J. Org. Chem.*, 4, 1939, p. 503.

(2) PRATT et REID, *J. Amer. Chim. Soc.*, 37, 1915, p. 1937.

(3) WALLACH et BLEIBTREU, *Ber.*, 12, 1879, p. 1062.

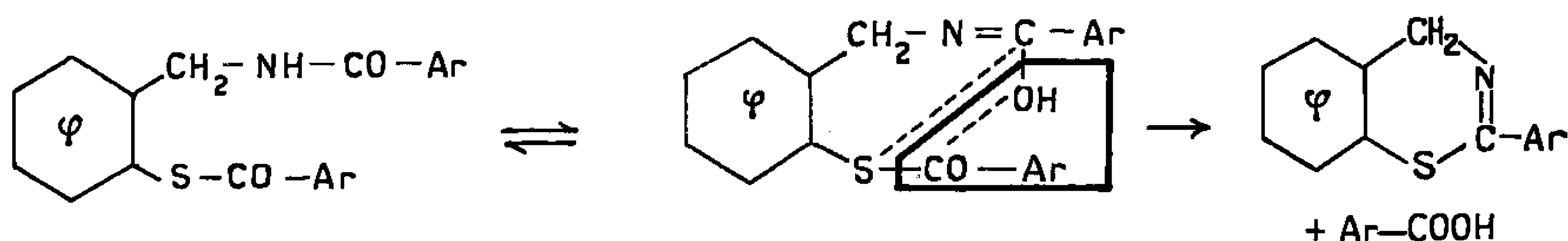
(4) DELÉPINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1911, p. 904.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire des Composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, Cours de la libération, 33-Talence.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de quelques benzo-méta-thiazines.*
Note (*) de Mme DANIÈLE BOURGOIN-LEGAY et M. ROGER BOUDET, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'oxychlorure de phosphore sur les dérivés N, S-diacylés de la mercapto-2 benzylamine mène, on le constate, aux benzo-méta-thiazines. Plusieurs composés, tous nouveaux, ont été préparés et sont ici sommairement décrits. Des dérivés variés ainsi que des déterminations spectrographiques viennent appuyer les structures proposées.

La réaction générale de cyclisation utilisée peut se développer, Ar étant un radical aromatique :

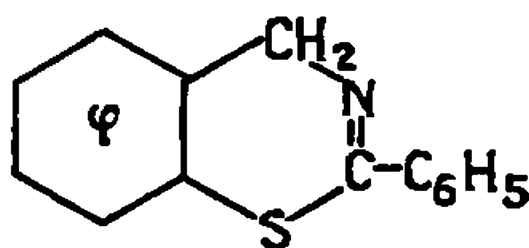


A. PRÉPARATION DES DÉRIVÉS N, S-DIACYLÉS DE LA MERCAPTO-2 BENZYLAMINE. — Elle est dans l'ensemble calquée sur la préparation déjà décrite [1] du dérivé N, S-dibenzoylé de la mercapto-2 benzylamine. L'introduction des chlorures d'acides solides (en excès de 40 %) se fait au moyen d'une solution éthérée du réactif. Deux produits nouveaux ont été obtenus :

— *Dérivé* N, S-[*di-p.nitrobenzoylé*] : Le solide apparu est recristallisé dans l'acétone- Rdt 24 g (80 %). Solide jaune pâle, F 170-171°.

— *Dérivé* N, S-[*dinitro*-3,5-*benzoylé*] : On obtient avec un faible rendement un solide rouge foncé, F 215°.

B. CYCLISATIONS EN BENZO-THIAZINES ET PRORIÉTÉS DE CELLES-CI. — 1° *Phényl*-2 4 H-*benzothiazine*-1.3 :

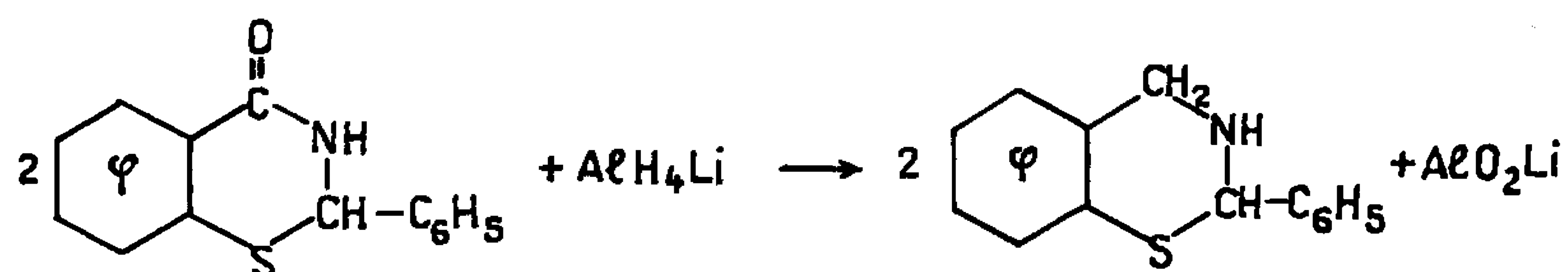


On chauffe durant 15 h à 100° une solution de 10 g de dérivé N, S-dibenzoylé de la mercapto-2 benzylamine [1] dans 30 ml de $POCl_3$. La solution vert foncé obtenue est versée sur 200 g de glace et le tout agité durant 4 h environ. On essore l'acide benzoïque précipité (3,50 g, théor. 3,51 g), puis alcalinise le filtrat au moyen de Na_2CO_3. On extrait à l'éther le précipité huileux apparu. Le résidu demeurant après départ du solvant a été purifié par dissolution dans l'éther de pétrole, filtration et évaporation du solvant. Cristaux blancs très solubles dans tous solvants organiques. Rdt 5,77 g (89 %). F 40,8-41°,8. $É_{35}$ 243-245°.

Analyses. — $C_{14}H_{11}NS$: calculé %, C 74,6; H 4,88; N 6,23; S 14,22; trouvé %, C 74,4; H 5,02; N 6,19; S 14,31.

Nous avons pu confirmer le caractère basique de notre substance par la formation de divers composés salins; elle fournit en effet : un *picrate* [F_{inst} (Maq.) 145°] par simple mélange de solutions alcooliques d'acide picrique et de thiazine; un *chlorhydrate* [F_{inst} (Maq.) 139°] par action de HCl sec sur la thiazine au sein d'éther anhydre; un *perchlorate* [F_{inst} (Maq.) 199°] en additionnant de $HClO_4$ une solution alcoolique de la base.

Il nous a paru intéressant de démontrer en outre l'existence dans notre composé d'une insaturation en 2.3. Si nos essais directs de saturation de la double liaison ont échoué, nous avons pu, par contre, obtenir par une voie détournée un composé différent de la thiazine précédente et qui constitue sans nul doute la dihydro-thiazine cherchée. Il suffit pour ce faire de réduire par le tétrahydruro-aluminate de lithium l'oxo-4, dihydro-2.3 4 H-benzothiazine-1.3 déjà connue (2) :

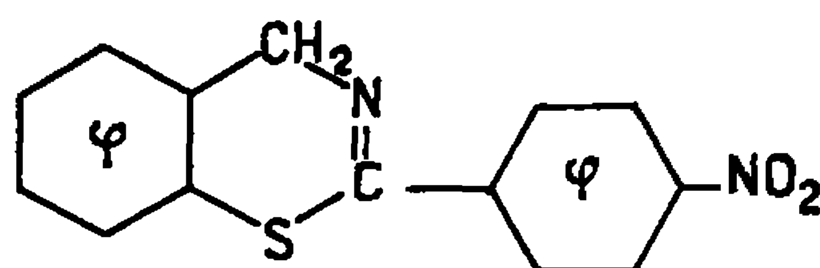


Le mode opératoire suivi est identique à celui de la réduction du mercapto-benzamide en mercapto-benzylamine (1). La dihydro-2.3 phényl-2 4 H-benzothiazine-1.3, après purification dans l'alcool, a l'aspect d'aiguilles blanches feutrées, F 59,5-60°; Rdt 42 %.

Analyses. — $C_{14}H_{13}NS$: calculé %, C 73,96; H 5,76; N 6,15; S 14,11; trouvé %, C 74,08; H 5,94; N 6,30; S 14,07.

La dihydro-thiazine précédente fournit un *picrate* [F_{inst} (Maq.) 135°] par fusion de quantités stœchiométriques des deux produits.

2° [*Nitro-4 phényl*]-2 4 H-*benzothiazine*-1.3 :



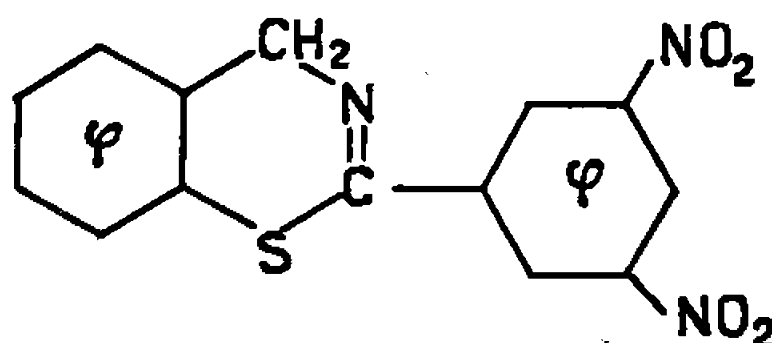
Le mode opératoire menant à la cyclisation proprement dite est analogue au précédent. Toutefois, l'hydrolyse finale du mélange réactionnel mène ici à un mélange solide constitué d'acide *p*-nitrobenzoïque et du chlorhydrate de la base attendue. Après séparation par la soude, on obtient la thiazine sous forme d'un solide jaune, peu soluble à froid mais soluble à chaud dans les solvants organiques courants. On le purifie dans le *n*-propanol; Rdt 6 g (96 %) au départ de 10 g de dérivé diacylé. F 165-166°.

Analyses. — $C_{14}H_{10}N_2O_2S$: calculé %, C 62,19; H 3,73; N 10,38; S 11,84; trouvé %, C 61,99; H 4,02; N 10,50; S 11,72.

Cette thiazine, comme les précédentes, donne un *picrate* : F_{Inst} (Maq.) 157°.

Un essai de réduction (Sn—HCl) effectué sur la thiazine nitrée nous a menés à une nouvelle substance fondant à 123-124°. La diazotation de l'amine obtenue suivie d'une copulation avec le β-naphtol conduit bien à un *colorant* rouge, F 166-167°. Les analyses élémentaires sont en accord avec la composition de l'azo-β naphtol espéré.

3° [*Dinitro*-3.5-*phényl*]-2 4 H-*benzothiazine*-1.3 :



En appliquant au dérivé diacylé correspondant le mode opératoire habituel, on a obtenu avec un rendement de 42 % un solide jaune brun, F 153° (à partir du *n*-butanol).

Analyses. — $C_{14}H_{9}N_{3}O_{4}S$: calculé %, C 53,32; H 2,87; N 13,33; S 10,17; trouvé %, C 52,99; H 3,32; N 13,40; S 10,09.

C. ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE INFRAROUGE DES THIAZINES OBTENUES. — Les spectres obtenus jusqu'ici révèlent la présence de deux éléments de structure :

1° *Groupement* C=N : On note la présence constante d'une bande d'intensité faible dans la zone 1520-1540 cm^{-1}. Elle est absente dans la dihydrothiazine décrite. Ces raies selon Randall ([3]) seraient caractéristiques de la structure des thiazoles dont nous retrouvons ici la conjugaison de C=N avec le système insaturé du noyau voisin.

2° *Groupement* Ar-S-C : On remarque la présence également constante de deux à trois bandes dans les zones 660-670 cm^{-1}. L'existence de ces bandes serait en accord avec les travaux de nombreux auteurs ([4]) et semblerait bien caractériser la présence d'un groupement sulfure aromatique.

(*) Séance du 23 mai 1966.

([1]) R. BOUDET et DANIÈLE BOURGOIN-LEGAY, *Comptes rendus*, série C, 262, 1966, p. 596.

([2]) R. BOUDET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1518.

([3]) *Infra-red Determination of Organic Structures*, von Nostrand, 1949.

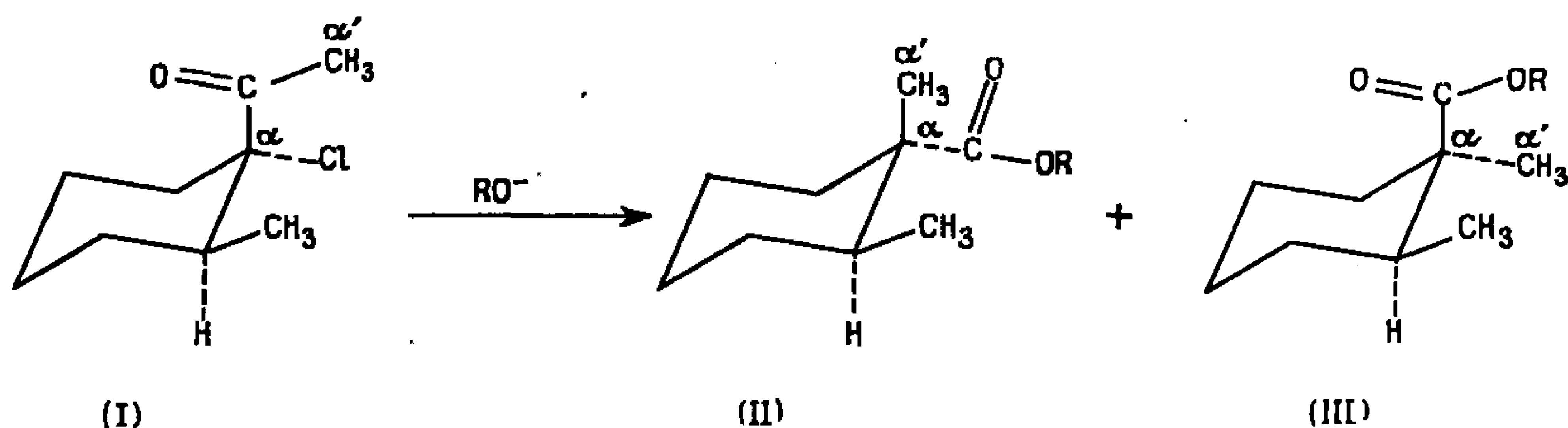
([4]) BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, J. Wiley, New York, 1960, p. 355.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Dakar-Fann, Sénégal.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet de sel sur la stéréochimie et le rendement de la transposition de Favorsky.* Note (*) de Mme **Arlette Skrobek** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le méthanol, la stéréochimie et le rendement de la transposition de Favorsky sont conditionnés par la concentration du milieu réactionnel en méthylate. Cette influence de la concentration est attribuée à un effet de sel, interprétation étayée par le fait que la concentration du milieu en un sel chimiquement inactif influence dans le même sens le déroulement stérique et le rendement de cette réaction.

Il est à présent bien établi que la stéréochimie de la transposition de Favorsky s'effectuant par l'intermédiaire d'une cyclopropanone est étroitement liée à la nature du solvant (1). Tel est le cas notamment de la cétone chlorée (I) qui conduit à un mélange de deux composés stéréoisomères (II) et (III) dont la proportion varie considérablement en fonction du solvant [(1a), (1b), (1c)].



(I) (II) (III)

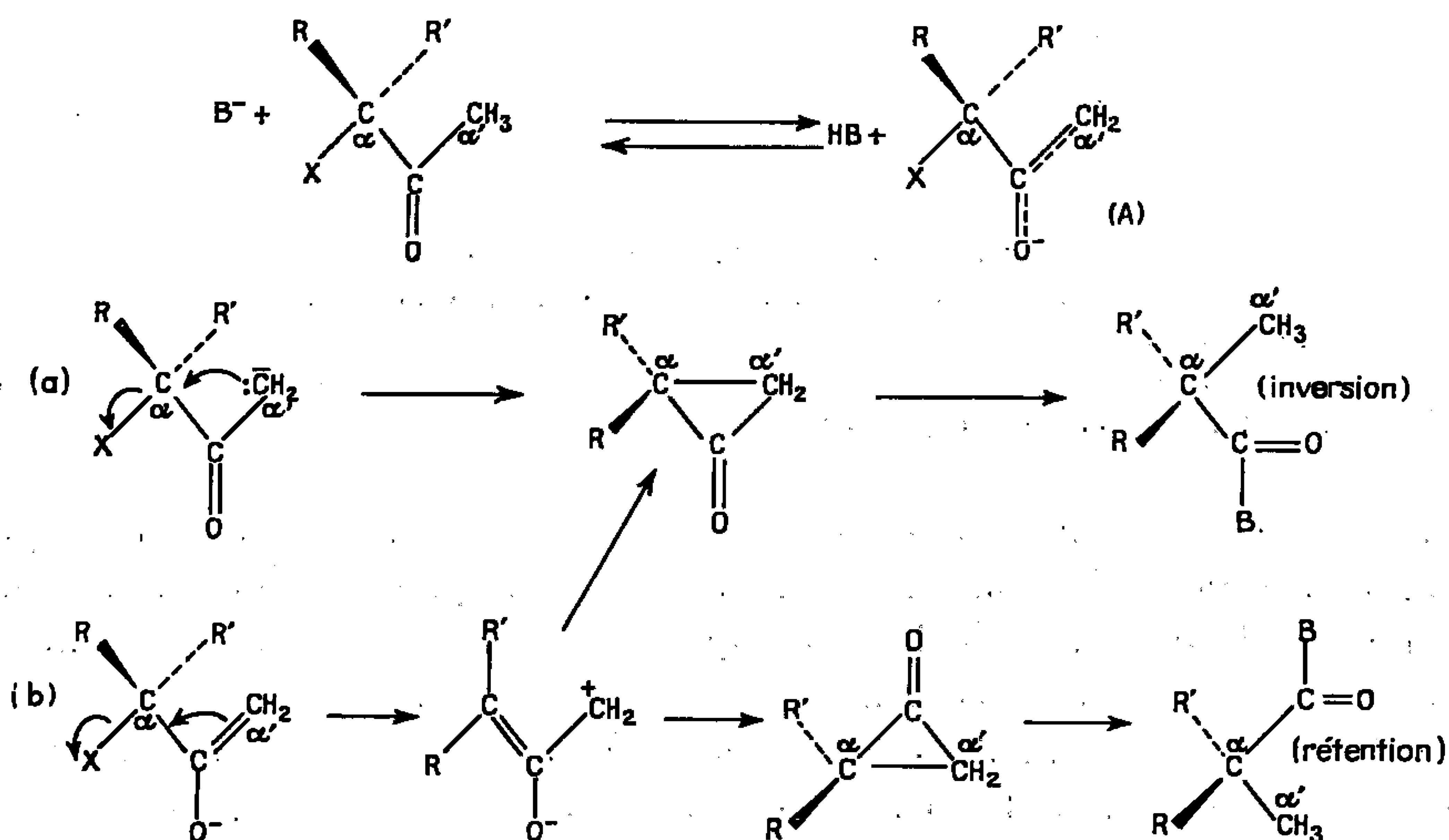
Nous avons déjà signalé antérieurement que tout se passe dans ce cas comme s'il y avait deux voies compétitives de transformation en cyclopropanone de l'anion (A) formé dans le premier stade de la réaction, dont l'une (voie *a*) est stéréospécifique, et l'autre ne l'est pas (voie *b*) et dont les vitesses relatives varient en fonction du milieu réactionnel (1c).

Poursuivant l'étude du processus par lequel le solvant influence la stéréochimie de cette réaction, nous avons constaté, fortuitement d'ailleurs, que lorsqu'on effectue la transposition de la cétone chlorée (I), dans le méthanol ($RO^- = CH_3O^-$) ou l'eau ($RO^- = HO^-$), des variations relativement faibles de concentration du milieu réactionnel en réactif basique provoquent une variation sensible de la proportion des deux produits stéréoisomères (II) et (III) résultant de la transposition.

A la suite de cette constatation nous avons examiné systématiquement l'influence de la concentration du méthylate de sodium sur la transposition de la cétone chlorée (I).

Les résultats obtenus sont consignés dans la 5e colonne du tableau, ils sont tout à fait spectaculaires : en passant d'une solution 0,2 M de CH_3ONa dans le méthanol à une solution 5 M, on renverse les pourcentages des deux esters épimères.

Tout se passe donc comme si l'augmentation de la concentration en CH_3ONa avait pour effet de favoriser le mécanisme (*a*) de la transposition. Nous avons attribué ce phénomène à un effet de sel du même type que celui appelé communément effet « desséchant » ([2]). D'après les travaux récents cet effet se ramène à une désolvatation par les petits anions des particules plus grosses. Il est connu en effet que plus l'anion est petit, et plus sa solvatation par liaison hydrogène est énergique ([3]). On peut donc penser que la présence, en quantité suffisante, des anions CH_3O^- entraîne la désolvatation des anions énolates (A) qui sont beaucoup plus volumineux et dont la charge négative est plus dispersée. Or, une telle désolvatation doit



favoriser le mécanisme (*a*) de la réaction. En effet, comme nous l'avons suggéré antérieurement ([1d]), il est probable que c'est la solvatation par liaison hydrogène de l'anion (A) qui est à l'origine du fait que dans les solvants protiques, la transpotition de Favorsky n'est pas stéréospécifique (mécanisme *b*).

Ces considérations nous ont amenées à la conclusion que la concentration du milieu méthanolique en un sel chimiquement inactif mais « desséchant » devrait influencer le déroulement stérique de la réaction dans le même sens que la concentration en CH_3ONa. C'est pourquoi nous avons soumis la cétone (I) à l'action de CH_3ONa méthanolique dilué (0,2-0,5 M) en présence de quantités croissantes de NaI ou de LiCl. Ces sels ont été choisis en raison de leur grande solubilité dans le méthanol et en raison de la grande énergie de solvatation par liaison hydrogène de leurs anions ([3]). Ces sels en l'absence de base et dans les conditions réactionnelles adoptées sont sans action sur la cétone chlorée.

Rapport des rendements en esters épimères (II) *et* (III) (*) *obtenus à partir de la cétone* (I) (**) [M ~ 0,02-0,3] *dans le méthanol à la température ambiante et rendements de l'ester* (V) *résultant de la cétone* (IV) (***).

Base.	Concentration (M).	Sel.	Concentration (M).	Rapport (II) (III).	Rendement (V).
CH_3ONa	0,2	–	–	0,55	15
	0,69	–	–	1,24	–
	1,8	–	–	1,46	–
	2,7	–	–	–	34
	5,0	–	–	5,8	75
	0,2	NaI	0,4	0,92	–
	0,2	»	4,6	2,57	67
	0,5	»	4,6	2,63	–
CH_3OLi	0,2	–	–	–	13
	0,5	–	–	0,42	21
	2,7	–	–	–	33
	0,5	LiCl	3,7	2,27	61
	0,2	LiI	4,4	–	60

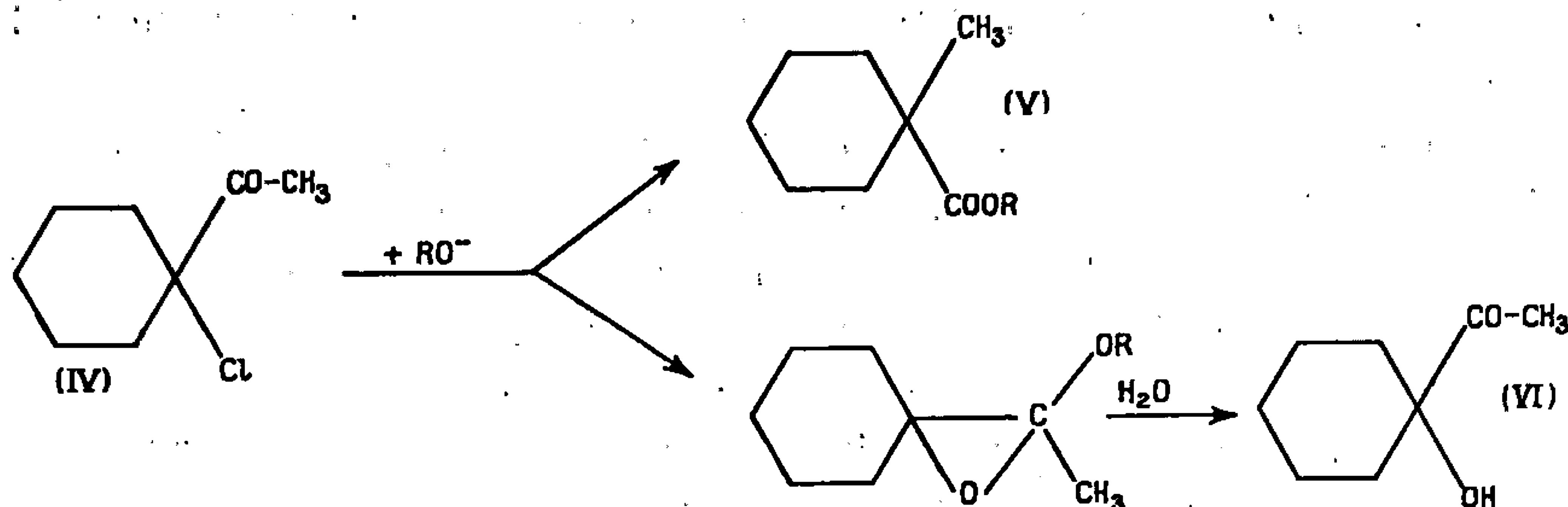
(*) Le rendement global en esters (II) et (III) est de 75-80 %.

(**) Les résultats obtenus avec la cétone bromée correspondante à (I) sont analogues mais pas identiques.

(***) Le produit de la réaction est constitué uniquement par un mélange de (V) et de (VI) dont le rendement global est de 75-85 %.

Les résultats obtenus (5e colonne du tableau) montrent clairement que l'augmentation de la concentration du sel chimiquement inactif produit un effet, sur la stéréochimie de la transposition, analogue à celui résultant de l'augmentation de la concentration du réactif basique.

Ce résultat nous a incitées à étudier l'effet de sel sur le rendement de la transposition de Favorsky, car il est connu que celui-ci croît généralement avec la concentration de la base. Nous avons effectué cette étude sur la cétone chlorée (IV) qui conduit sous l'action du réactif basique à un mélange des deux produits : l'un (V) résulte de la transposition et l'autre (VI) de l'addition du réactif sur le carbonyle. La proportion de ces produits varie en fonction de la concentration de la base [4].



Il ressort des résultats consignés dans la 6e colonne du tableau que dans un solvant hydroxylé les vitesses relatives de formation des composés (V)

et (VI) à partir de la cétone (IV) sont dépendantes de la concentration en sel.

En conclusion, le présent travail montre que l'influence de la concentration en réactif basique tant sur le rendement que sur la stéréochimie de la transposition de Favorsky est due à un effet de sel.

Nos recherches sont orientées actuellement vers d'autres réactions dont le déroulement est susceptible d'être influencé par l'effet « desséchant » de certains sels.

(*) Séance du 13 juin 1966.

(1) *a.* G. STORK et J. BOROWITZ, *J. Amer Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4307; *b.* H. O. HOUSE et W. F. GILMORE, *Ibid.*, 83, 1961, p. 3980; *c.* C. R. ENGEL, G. JUST et R. BUTTERY, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 1805; *d.* A. GAUDEMER, J. PARELLO, A. SKROBEK et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2405.

(2) *a.* G. R. LUCAS et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1928; *b.* C. A. BUNTON et A. KONASIEWICZ, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1354; *c.* C. A. BUNTON, *Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom*, Elsevier Publishing Company, 1963, p. 239; *d.* E. GRUNWALD et A. F. BUTLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5647.

(3) *a.* A. J. PARKER, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 172; *b.* C. A. KRAUS, *J. Chem. Educ.*, 35, 1958, p. 324.

(4) *a.* B. TCHOUBAR et O. SACKUR, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1020; *b.* A. S. KENDE, *Org. Reactions*, 11, 1960, p. 286.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

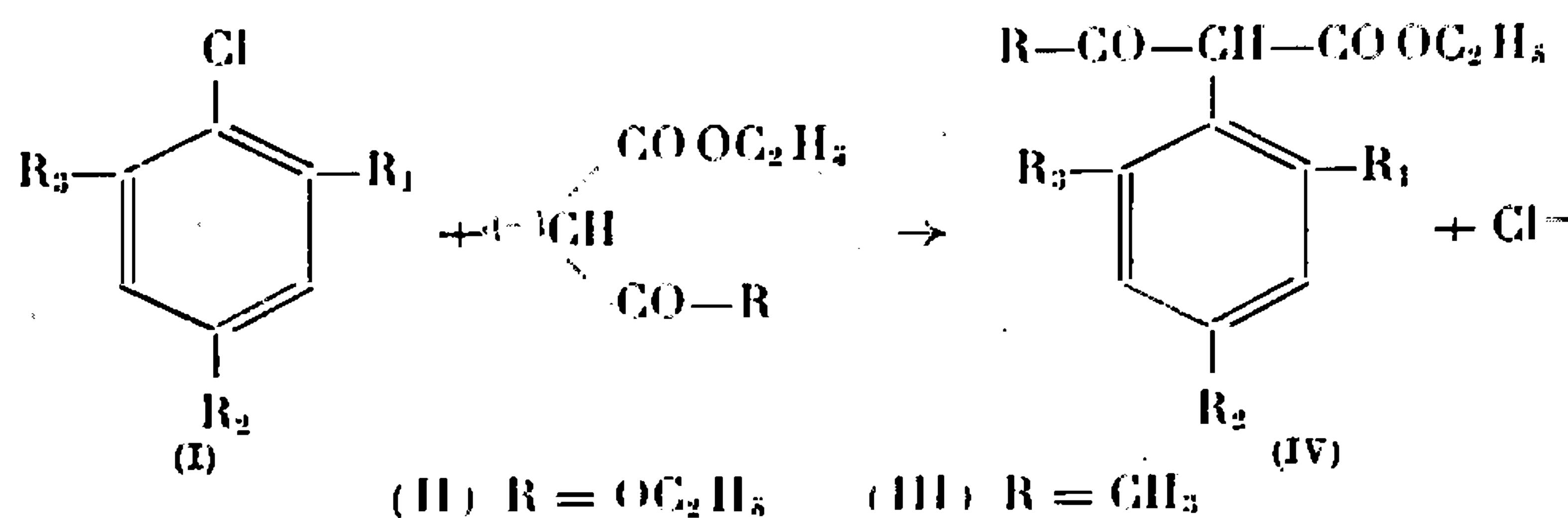
CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution nucléophile aromatique dans les solvants aprotiques polaires. Réaction des dérivés nitrohalogénés du benzène avec les esters maloniques et acétylacétiques sodés.* Note (*) de MM. Jacques Bourdais et Claude Mahieu, présentée par M. Georges Champetier.

On effectue, dans les meilleures conditions, l'arylation des esters maloniques et acétylacétiques sodés par les nitro-2 et nitro-4 chlorobenzène ou leurs dérivés, dans un solvant aprotique polaire, tel que le diméthyformamide, l'hexaméthylphosphotriamide ou le diméthylsulfoxyde. La cinétique de cette réaction, du type SN_2, est étudiée selon la nature des réactifs et du solvant. L'emploi du diméthylformamide est limité par la réactivité notable de ce solvant.

Bien que l'alcoylation des dérivés métalliques d'esters maloniques et β-cétoniques soit effectuée généralement en milieu alcoolique, l'arylation de ces composés n'est possible qu'exceptionnellement, dans ces conditions (1). Il apparaît, en effet, que l'alcoolatc, en équilibre avec le carbanion, peut réagir également avec le dérivé halogéné aromatique. Aussi, l'emploi d'un solvant aprotique, l'éther ou le benzène, est-il préférable pour la réaction des esters maloniques et acétylacétiques sodés avec le dinitro-2.4 chlorobenzène [(2), (3)]. La réaction est limitée, toutefois, dans ces deux solvants, à l'utilisation d'halogénobenzènes particulièrement réactifs. C'est pourquoi, Grob et Weissbach (4) ont fait réagir le nitro-2 chlorobenzène et son dérivé 6-chloré avec le malonate d'éthyle potassé, dans le tert.-butanol, solvant protique mais peu nucléophile. On constate, cependant, que même dans ce solvant qui présente l'avantage de dissocier les réactifs ioniques, les réactions sont lentes et donnent des produits vraisemblablement impurs.

A la suite des travaux de Zaugg et coll. (5) sur l'alcoylation des carbanions de composés à groupe méthylène réactif, nous avons pensé réaliser, de même, l'arylation de ceux-ci par des halogénobenzènes suffisamment électrophiles, en opérant dans les solvants aprotiques polaires. Ces derniers, en effet, outre qu'ils dissocient les paires d'ions par leur effet donneur, solvatent peu les anions, rendus ainsi plus réactifs que dans les solvants protiques (6).

Ainsi, en faisant réagir, dans le diméthylformamide (DMF), l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO), des nitro-2 ou nitro-4 chlorobenzènes (I) sur les carbanions des esters maloniques (II) et acétylacétiques (III), nous avons pu préparer, en général avec de bons rendements, les esters α-arylés correspondants (IV) :



Les conditions de réaction, et les points de fusion de ces nouveaux composés (recristallisés dans le méthanol) sont donnés sur le tableau :

(IV).	R_1.	R_2.	R_3.	R.	F (°C).	Rdt %.	Solvant.	t°C.	Durée (h).	$k_2 . 10^4$ ou temps de demi-réaction.
a)										
$C_{13}H_{15}NO_6$.....	H	NO_2	H	OC_2H_5	56	43	DMF	100	4	2,2
»	»	»	»	»	56	48	DMSO	100	3	3,4
»	»	»	»	»	56	65	HMPT	100	3	4,4
b)										
$C_{13}H_{15}NO_6$.....	NO_2	H	H	»	45	57	DMF	100	5	1,8
c)										
$C_{14}H_{17}NO_7$.....	NO_2	OCH_3	H	»	65	54		100	28	0,20
d)										
$C_{13}H_{14}ClNO_6$...	NO_2	Cl	H	»	44	37	»	100	1	(< 5 mn)
» ...	»	»	»	»	44	—	»	60	2	5,4
e)										
$C_{14}H_{14}F_3NO_6$...	NO_2	CF_3	H	»	50	75	»	80	0,3	(< 5 mn)
» ...	»	»	»	»	50	—	»	50	0,5	(< 5 mn)
f)										
$C_{13}H_{14}ClNO_6$....	NO_2	H	Cl	»	49	42	»	100	3	5,0
g)										
$C_{12}H_{13}NO_5$.....	H	NO_2	H	CH_3	138	20	»	100	20	?
h)										
$C_{12}H_{13}NO_5$.....	NO_2	H	H	»	62	35	HMPT	100	20	0,30

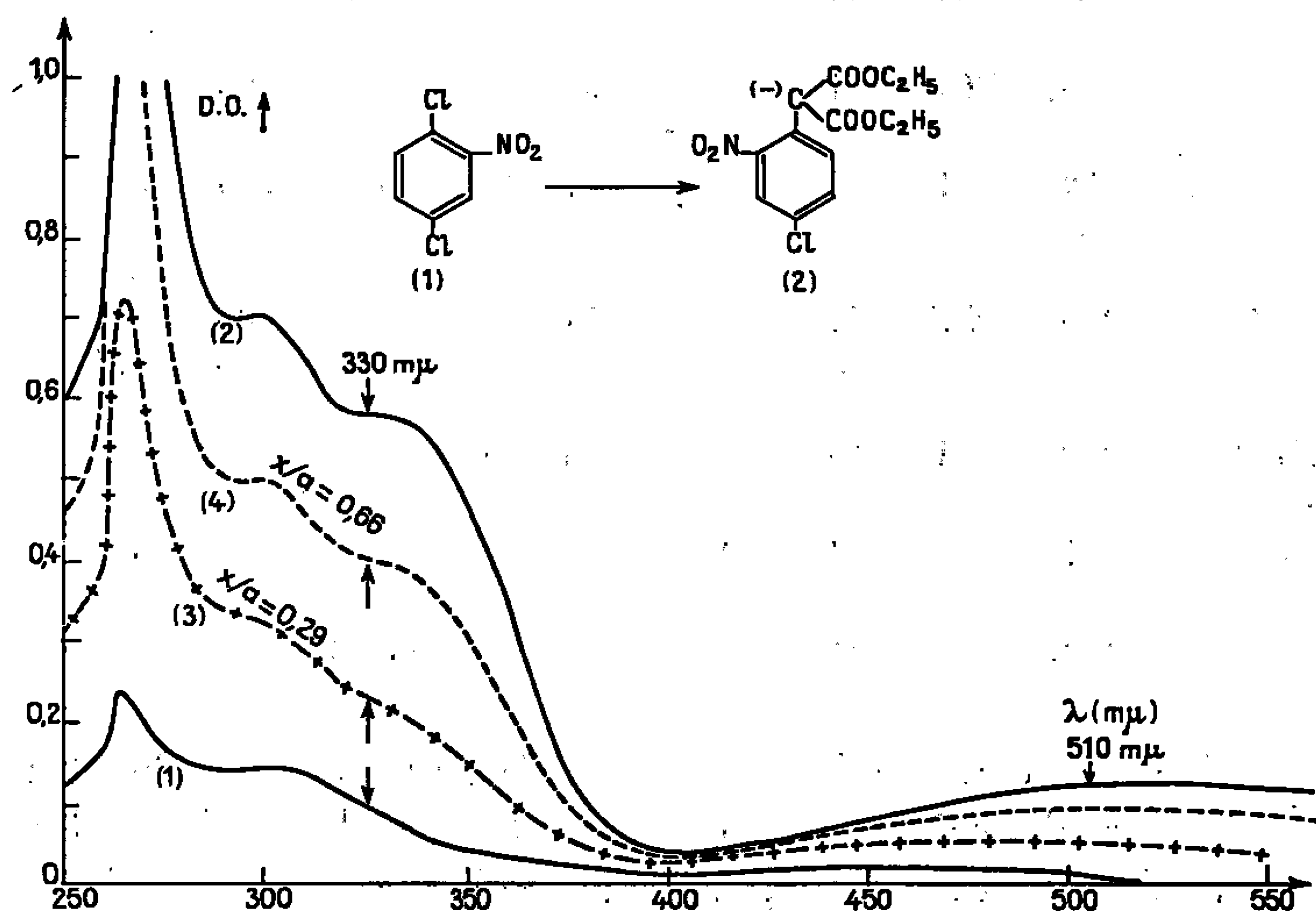
On a utilisé 2,2 à 2,4 moles d'ester malonique ou acétylacétique sodé par mole de nitrochlorobenzène, par suite de la sodation, aux dépens des premiers, de l'ester (IV) formé, dans le milieu réactionnel. Les dosages spectrophotométriques (*figure*) montrent, en effet, que la concentration du carbanion de (IV), au cours de la réaction, est égale à celle du chlore ionisé. Ainsi, contrairement aux résultats récents de Baudet ([7]), nous n'avons pu déceler la formation du complexe d'addition intermédiaire de (I) et de (II) ou (III). Ceci s'explique par le fait que le produit d'addition de (II) et du dinitro-2.4 fluorobenzène, décrit par cet auteur, possède, dans le DMF et le DMSO (et sans doute le HMPT) une stabilité exceptionnelle.

Nous avons vérifié que la réaction suit une cinétique du second ordre, s'exprimant, dans ce cas particulier, par la relation

$$k_2 t = \frac{2,3}{b - 2a} \log \frac{a(b - 2x)}{b(a - x)},$$

où a, b et x désignent respectivement les concentrations, initiales de (I) et de (II) ou (III), et de (IV) formé au temps t. On donne, sur le tableau, les valeurs mesurées pour k_2, en s^{-1}. mol/kg^{-1}, lorsque, toutefois, la réaction n'est pas trop rapide (IV*e*), ou n'est pas accompagnée de la réaction du solvant lui-même (IV*g*).

Ces mesures cinétiques montrent, en particulier, que l'augmentation de la basicité du solvant ([8]), selon HMPT > DMSO > DMF, semble favoriser la substitution nucléophile aromatique. Nous nous proposons d'étendre cette observation à d'autres solvants du même type. La réactivité du nitro-2 chlorobenzène vis-à-vis de (II) n'est inférieure, que de peu, à celle de l'isomère nitro-4, contrairement à ce qu'on a observé, dans des cas analogues, pour les solvants protiques. Le substituant en -4 du nitro-2 chlorobenzène modifie, par ailleurs, sa réactivité selon : $CF_3 > Cl > H > OCH_3$.



Densité optique (D. O.) en fonction de la longueur d'onde λ des solutions 1.10^{-3} M dans le DMF : (1) du nitro-2 dichloro-1.4 benzène; (2) du (nitro-2 chloro-4 phényl) malonate d'éthyle sodé; (3) et (4) du mélange réactionnel de nitro-2 dichloro-1.4 benzène et de malonate d'éthyle sodé, aux temps $t = 15$ et 60 mn ($t^{o}C = 60$).

L'effet d'un substituant en -6 n'est donné, dans le cas présent, que pour le chlore. Il serait intéressant de voir si cet effet « ortho » dépend du carbanion réagissant avec (I). La vitesse de réaction dépend évidemment de la nature du carbanion; vis-à-vis du nitro-2 chlorobenzène, elle est 15 fois plus petite pour l'acétylacétate sodé (III) que pour le malonate sodé (II), dans le HMPT. La même comparaison n'a pu être faite, dans le DMF.

Nous avons constaté, en effet, que dans ce solvant, la réaction de (III) avec le nitro-2 ou le nitro-4 chlorobenzène ne suit pas une cinétique du second ordre, et conduit, en outre, à des mélanges de produits. De ceux-ci nous avons isolé, outre les esters (IV) attendus, les N, N-diméthyl-nitro-2 et nitro-4 anilines, respectivement. Ceci prouve que le DMF peut réagir avec (I). Contrairement à ce qui a lieu, cependant, avec les dinitrochloro-

benzènes ([9]), nous n'avons pas observé de réaction notable du DMF avec le nitro-2 et le nitro-4 chlorobenzène, après 24 h de chauffage à 100°C. Nous pensons donc que le DMF peut se comporter comme un agent électrophile, vis-à-vis de l'anion acétylacétate (III), et formyler ce dernier; la diméthylamine formée réagirait ensuite avec (I). A l'appui de cette hypothèse, que nous nous proposons de vérifier, on peut citer la formylation, par le DMF, du carbanion phénylacétonitrile, observée par Zaugg ([5]).

Conditions expérimentales. — En effectuant toutes les réactions en atmosphère d'azote, et sous agitation, on sode 2,2 à 2,4 moles de malonate ou d'acétylacétate d'éthyle par la quantité équivalente d'hydrure de sodium à 50 %, dans le DMF, le HMPT ou le DMSO. On porte alors la solution du dérivé sodé à la température choisie pour la réaction, et maintenue constante, par un thermostat, à ± 0,3°C, puis ajoute, en dix minutes exactement, une mole du nitrochlorobenzène (I) dilué par le solvant précédent, de telle sorte que la concentration de (I) dans le milieu réactionnel soit finalement de 0,66 mole/kg. Pour suivre la réaction, on effectue des prélèvements de la suspension homogène du NaCl formé, sous vive agitation, et dose celui-ci potentiométriquement. On prend, pour $t = 0$ de l'étude cinétique, le temps de demi-addition de (I). Les dosages spectrophotométriques, dans le cas de (IV*d*), sont effectués à la concentration de 1.10^{-4} M, pour la longueur d'onde de 330 mμ.

(*) Séance du 13 juin 1966.

([1]) B. B. Dey et Y. G. Doraiswami, *J. Indian Chem. Soc.*, 10, 1933, p. 309.
([2]) S. Basterfield et L. A. Hamilton, *Trans. Roy. Soc. Can.*, III, 27, 1933, p. 125.
([3]) S. H. Zaheer et G. S. Sidhu, *J. Indian Chem. Soc.*, 24, 1947, p. 134.
([4]) C. A. Grob et O. Weissbach, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 1748.
([5]) H. E. Zaugg, D. A. Dunnigan, R. J. Michaels, L. R. Swett, T. S. Wang, A. H. Sommers et R. W. Denet, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 644.
([6]) J. Miller et A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 117.
([7]) P. Baudet, *Helv. Chim. Acta*, 49, 1966, p. 545.
([8]) J. J. Delpuech, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2111.
([9]) D. S. Deorha et H. L. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, 40, 1963, p. 819.

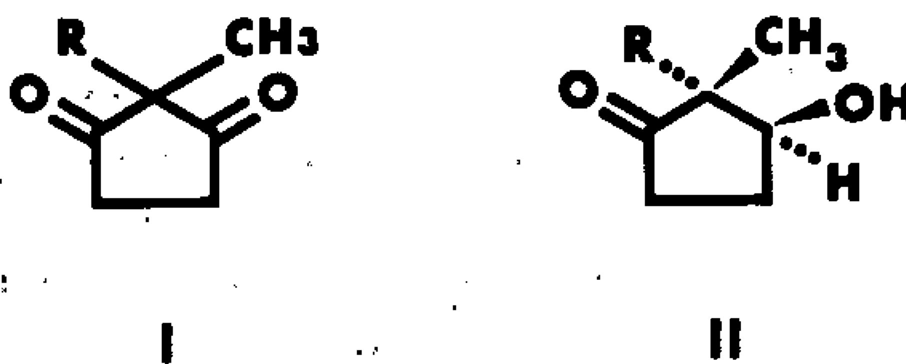
(*Laboratoire de Synthèse organique, Bâtiment* 411, *Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction asymétrique, par voie microbiologique, en synthèse totale stéroïde.* Note (*) de MM. **Paul Bellet**, **Gérard Nominé** et **Jean Mathieu**, présentée par M. Léon Velluz.

Le dédoublement, dans une synthèse de produit naturel, entraînant toujours une difficulté, outre la perte importante de matière, on parvient ici à pallier cet inconvénient en utilisant le caractère préchiral de certains intermédiaires.

D'emblée, en dehors de méthodes chimiques particulières, l'emploi de microorganismes ([1]) devait paraître le plus approprié à la réduction sélective et stéréospécifique d'un seul des carbonyles d'une cyclopentane 1.3-dione de type I.

C'est à la faveur de cette remarque que nous avons été conduits à entreprendre la réduction, à l'aide de *Rhizopus arrhizus* Fischer, de la 2-méthyl 2-(6'-carbométhoxy 3'-oxo hexyl) cyclopentane 1.3-dione (I), intermédiaire de notre précédente synthèse totale ([2]). Nous avons ainsi obtenu, avec un rendement supérieur à 70 %, la cyclopentanolone (II), optiquement active.



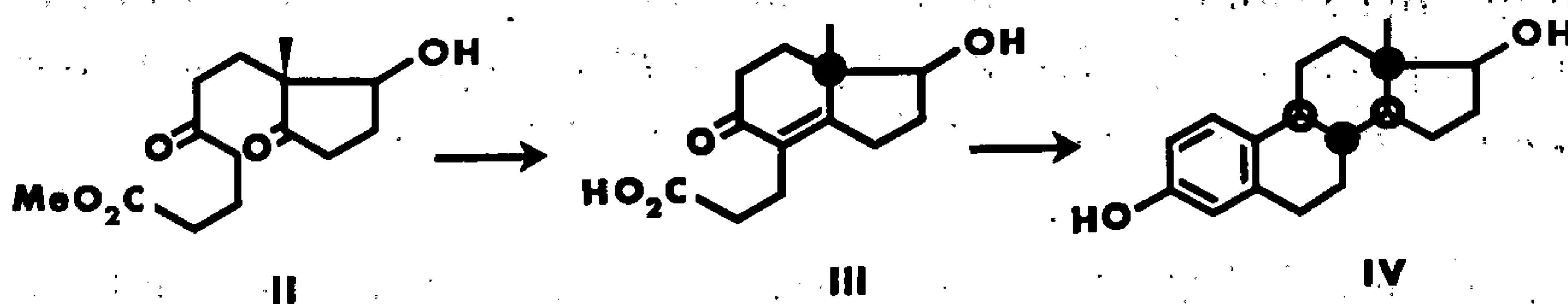


a. La disposition *cis* de l'hydroxyle et du méthyle est ici précisée, dans le spectre de résonance magnétique nucléaire, par le déplacement de 62 à 56 Hz du pic caractéristique du méthyle par rapport à celui du tétraméthylsilane, observé lors de la réduction. Cette variation est comparable à celle qu'on constate en série stéroïde au cours de la réduction de la cétone en 17.

Le dichroïsme circulaire du nitrite du cétol II offre trois maximums d'absorption négatifs à 358, 371 et 388 mμ, ce qui l'apparente à ceux des nitrites des 17 β-hydroxy-stéroïdes de configuration S ([3]). La configuration S du carbinol dans le cétol II a été par ailleurs confirmée par estérification partielle ([4]).

Enfin, la cyclisation du cétol II par l'acide chlorhydrique dilué fournit avec un rendement de 70 % la 4-carboxyéthyl 8(S)-méthyl 5.6.7.8-

tétrahydro 1(S)-indanol 5-one dextrogyre (III), que nous avions obtenue antérieurement ([2]) et convertie en estradiol naturel (IV).



b. A l'occasion de cette réduction stéréospécifique, il est ici intéressant de noter que les deux atomes d'hydrogène ont été fixés sur la dione I par la face opposée au méthyle, soit du côté de la chaîne carbonée R qu'on aurait cependant tenue, *a priori*, comme plus encombrante. Cette donnée suggère que la dite chaîne puisse prendre une position équatoriale lors de l'accolement sur le récepteur enzymatique.

Le résultat brièvement décrit dans la présente Note montre que le principe d'une synthèse totale stéroïde, sans perte d'un énantiomère, est rendu désormais possible par les méthodes microbiologiques ([5]).

(*) Séance du 27 juin 1966.

([1]) V. Prelog, *Pure Appl. Chem.*, 9, 1964, p. 119.

([2]) L'hydrate correspondant au corps (III) fond vers 100°, $[\alpha]_D$ +31° en acétone, selon L. Velluz, G. Nominé, G. Amiard, V. Torelli et J. Cérède, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3086.

([3]) L. Velluz, M. Legrand et M. Grosjean, *Optical Circular Dichroism*, Verlag Chemie, Academic Press, 1965, p. 151.

([4]) A. Horeau et H. B. Kagan, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2431.

([5]) Cf. H. Gibian, K. Kieslich, H. J. Koch, H. Kosmol, C. Rufer, E. Schröder et R. Vössing, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2321.

(102, *route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

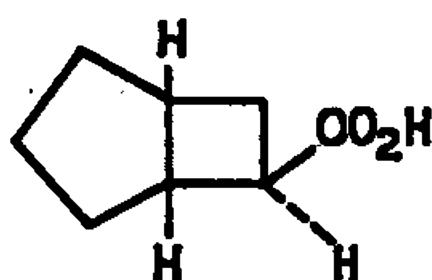
CHIMIE ORGANIQUE. — *Désamination nitreuse des amino-*6 cis-*bicyclo-*[3.2.0] *heptanes.* Note (*) de MM. Robert Granger, Jean-Pierre Girard et Joseph Boussinesq, transmise par M. Max Mousseron.

Les amino-6 *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptanes *trans* et *cis* sont formées à partir de l'acide *cis*-bicyclo.[3.2.0] heptane carboxylique-6 *trans* et du *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptanol-6 *trans*. Ces deux amines résultent aussi de l'hydrogénation de la *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptanoxime-6. La désamination nitreuse est étudiée et comparée à celle de la cyclobutylamine.

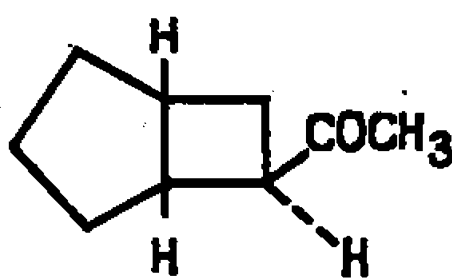
L'objet de travail est de comparer la désamination nitreuse des amino-6 *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptanes épimères à celle de la cyclobutylamine afin de préciser l'influence de la chaîne non fonctionnelle sur l'orientation des réactions.

Cette étude nécessite donc préalablement la connaissance de la configuration des amines *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptaniques.

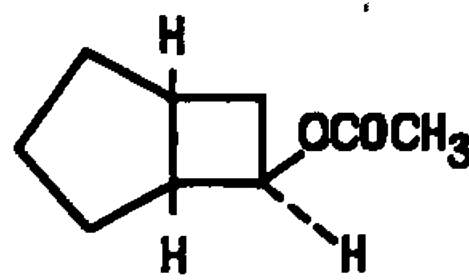
1. Obtention et configuration des amino-6 *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptanes. — 1° *A partir de l'acide* cis-*bicyclo-*[3.2.0] *heptane carboxylique-*6 trans *et du* cis-*bicyclo-*[3.2.0] *heptanol-*6 trans. — *a.* Dans une Note précédente (1), nous avons fait connaître l'acide *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptane carboxylique-6 (I) (F 32°; amide F 186°). Nous avons relié stériquement cet acide (I) au *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptanol-6 *trans* (IV) (2) de la manière suivante : la méthyleétone (II) ($\acute{E}_{13}$ 85°; semi-carbazone F 190°) formée par action du méthyl-lithium sur (I) réagit avec l'acide paranitroperbenzoïque pour fournir l'acétate (III) hydrolysé en (IV).



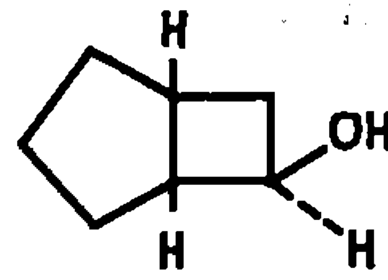
(I)



(II)



(III)



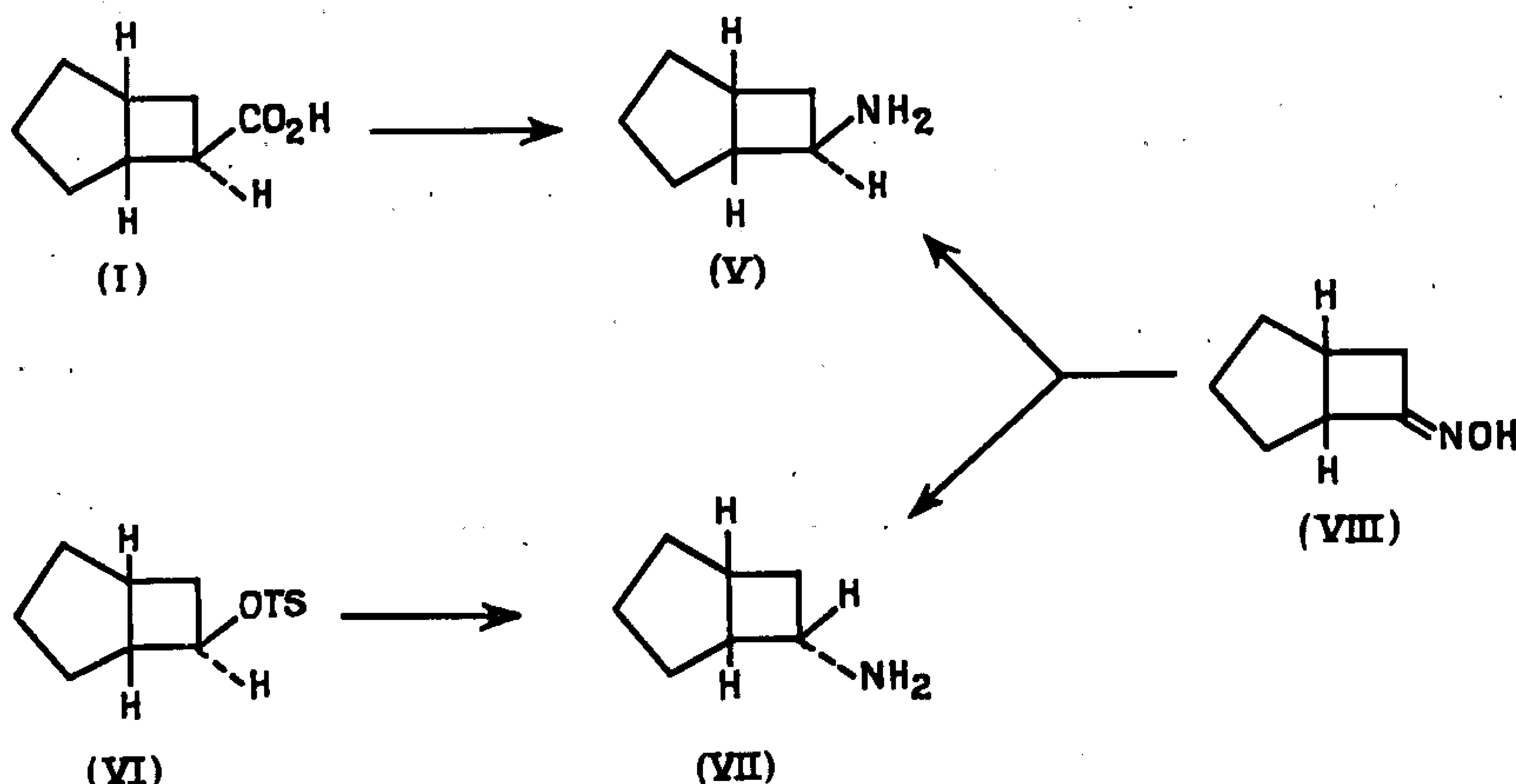
(IV)

b. La configuration de l'amino-6 *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptane *trans* (V) [benzamide F 165°; infrarouge : $\nu(NH_2)$, 3 390 et 3 319 cm^{-1} (3); R. M. N. (en solution dans $CDCl_3$), H en α de NH_2, $\mu = 7,59.10^{-6}$] est déduite de celle de l'acide (I) grâce à la réaction de Schmidt qui maintient la structure.

Le dérivé tosylé *trans* (VI), par action de l'azothydrate de sodium et réduction par $LiAlH_4$, conduit à un mélange d'amine et d'alcools de transposition d'où l'on isole l'amino-6 *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptane *cis* (VII) [benzamide, F 146°; infrarouge : $\nu(NH_2)$, 3 398 et 3 330 cm^{-1}; R. M. N. (en solution dans $CDCl_3$), H en α de NH_2, $\mu = 7,16.10^{-6}$].

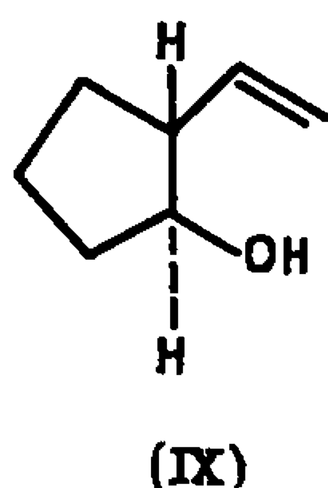
2° *Par hydrogénation de la* cis-*bicyclo*-[3.2.0] *heptanoxime*-6 (VIII) ($É_{0,4}$82°). — *a.* L'hydrogénation par l'alcool et le sodium ou par $LiAlH_4$ conduit à un mélange de 95 % de (V) et 5 % de (VII).

b. L'hydrogénation catalytique au platine en milieu acétique donne naissance à 40 % de (V) et 60 % de (VII).

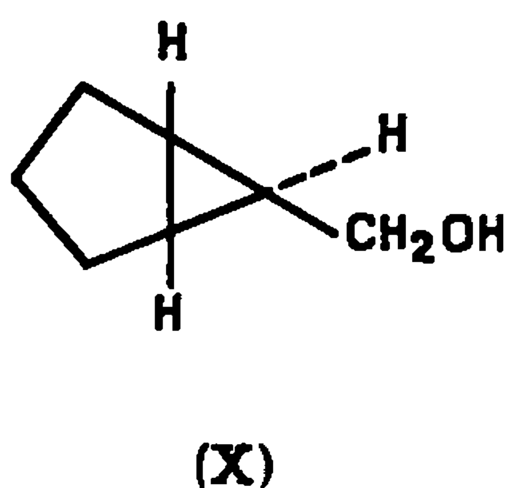


2. Désamination nitreuse des amino-6 *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptanes. — Les deux amines épimères (V) et (VII) ont été soumises à la désamination nitreuse en milieu acétique.

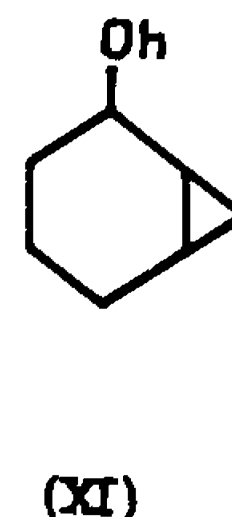
L'amine *trans* (V) donne, à côté de 5 % de carbures éthyléniques, 25 % de vinyl-2 cyclopentanol-1 *trans* (IX), 65 % de méthylol-6 *cis*-bicyclo-[3.2.0] hexane *trans* (X) et 5 % de *cis*-bicyclo-[3.2.0] heptanol-6 *trans* (IV) séparés par c. p. v. préparative et identifiés à l'aide de leurs spectres R. M. N. et infrarouge déjà publiés [4].



(IX)



(X)



(XI)

La présence en très faible quantité des isomères *cis* de (IX) et de (X) semble probable d'après l'examen c. p. v. et R. M. N. des alcools isolés.

L'amine *cis* (VII) conduit à un mélange formé par 5 % de carbures éthyléniques, 80 % de bicyclo-[4.1.0] heptanol-2 et 15 % du mélange des alcools (IX) et (X). Ces produits ont été séparés par c. p. v. et identifiés comme précédemment.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Goering et Nelson sur la solvolyse des *p*-toluènesulfonates de bicyclo-[3.2.0] heptyle qui font intervenir la participation d'un cation asymétrique du type « bicyclobutonium ». Ils sont aussi en concordance avec les travaux effectués sur la désamination nitreuse de la cyclobutylamine ([5]) qui conduit à la formation de méthylolcyclopropane, de cyclobutanol et d'alcool allylique.

(*) Séance du 13 juin 1966.

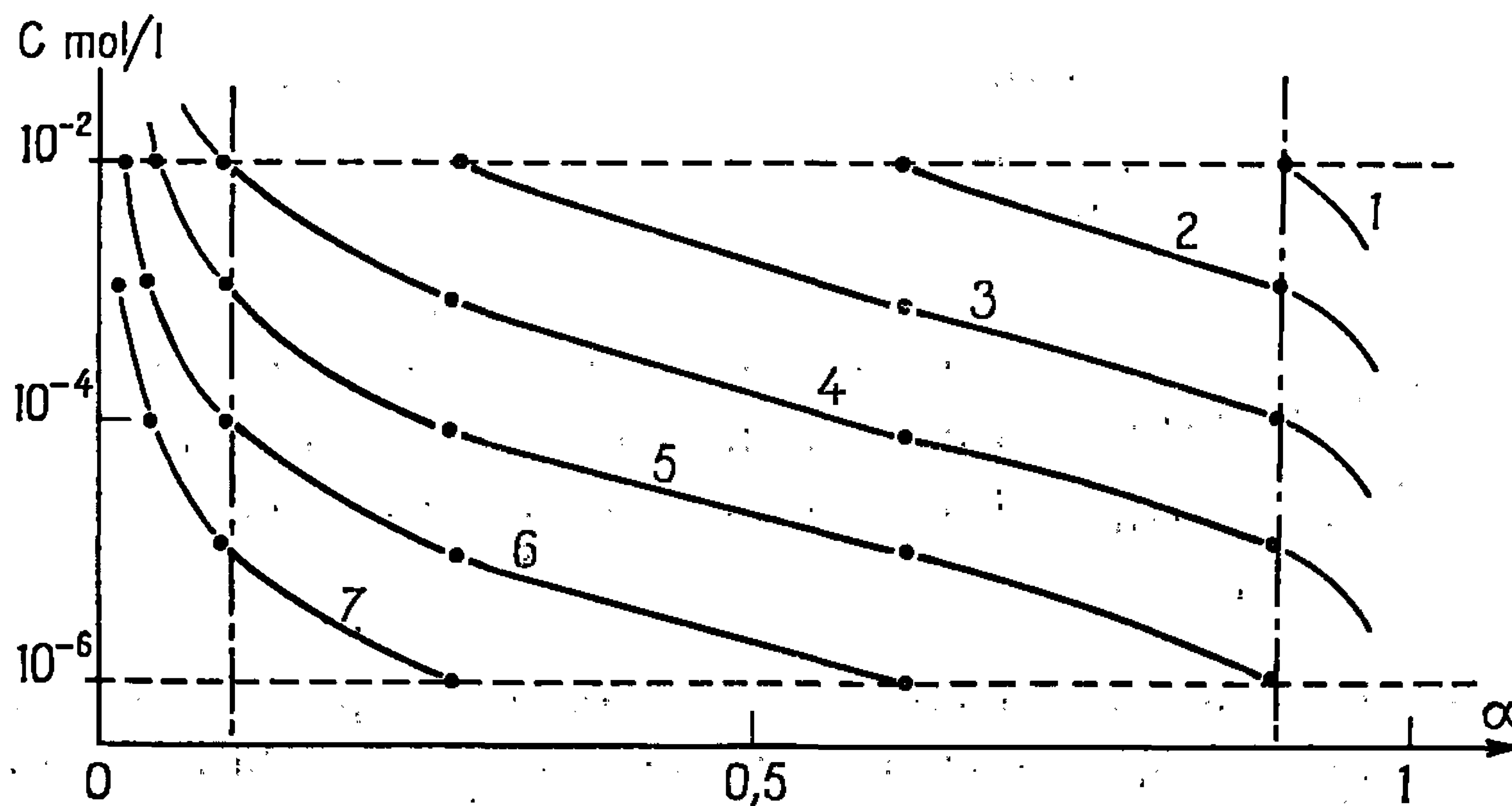
([1]) R. Granger, J. P. Girard et J. Boussinesq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2441.
([2]) N. F. Cywinski, *Ph. D. Thesis*, Northwestern University, 1962.
([3]) H. Felkamp, N. C. Franklin, K. D. Thomas et W. Brugel, *Ann. Chem.*, 683, 1965, p. 64.
([4]) F. F. Nelson, *Ph. D. Thesis*, University of Wisconsin, 1960.
([5]) R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenow, C. C. Lee, M. S. Silver et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4390.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut de Pharmacie industrielle* et *Faculté de Pharmacie de Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination potentiométrique des constantes d'ionisation thermodynamiques de quelques diacides des séries oxydiacétique et thiodiacétique*. Note (*) de Mme **Arlette Solladié-Cavallo**, transmise par M. Max Mousseron.

Un réseau de courbes facile à établir permet de limiter le domaine d'utilisation de la méthode : $2 < pK_1 < pK_2 < 7$ et $\Delta pK \leq 2$. Nous avons déterminé les pK de quelques diacides et ester-acides.

Dans une précédent travail [1], nous avons présenté et éprouvé une méthode simple de détermination potentiométrique des constantes de dissociation de diacides faibles. Cette méthode, qui utilise la variation du pH en fonction de la concentration, présente l'avantage de n'introduire aucun ion étranger



susceptible de changer le comportement du diacide par modification électrique du milieu. La reproductibilité attendue ($> \pm 0{,}01$) rendait nécessaire d'en préciser le domaine d'application.

Déterminer des constantes thermodynamiques implique tout d'abord de travailler à des concentrations inférieures ou égales à 10^{-2} mol/l. De plus, nous pensons que 10^{-6} mol/l est une limite au-delà de laquelle une détermination de pH devient aléatoire.

Nous avons calculé la variation du coefficient de dissociation α en fonction de la concentration pour différentes valeurs de pK et obtenu un réseau de courbes (*voir figure*).

Nous nous limiterons à la région du plan où ces courbes se rapprochent le plus de la linéarité afin de réduire au maximum les erreurs. Il est certain que, par effet d'ion commun, α_1 et α_2, coefficients de dissociation des deux étapes de l'ionisation d'un diacide, sont inférieurs aux valeurs de α calculées ; cependant rappelons qu'il ne s'agit que de choisir un domaine de mesure.

Nous constatons immédiatement :

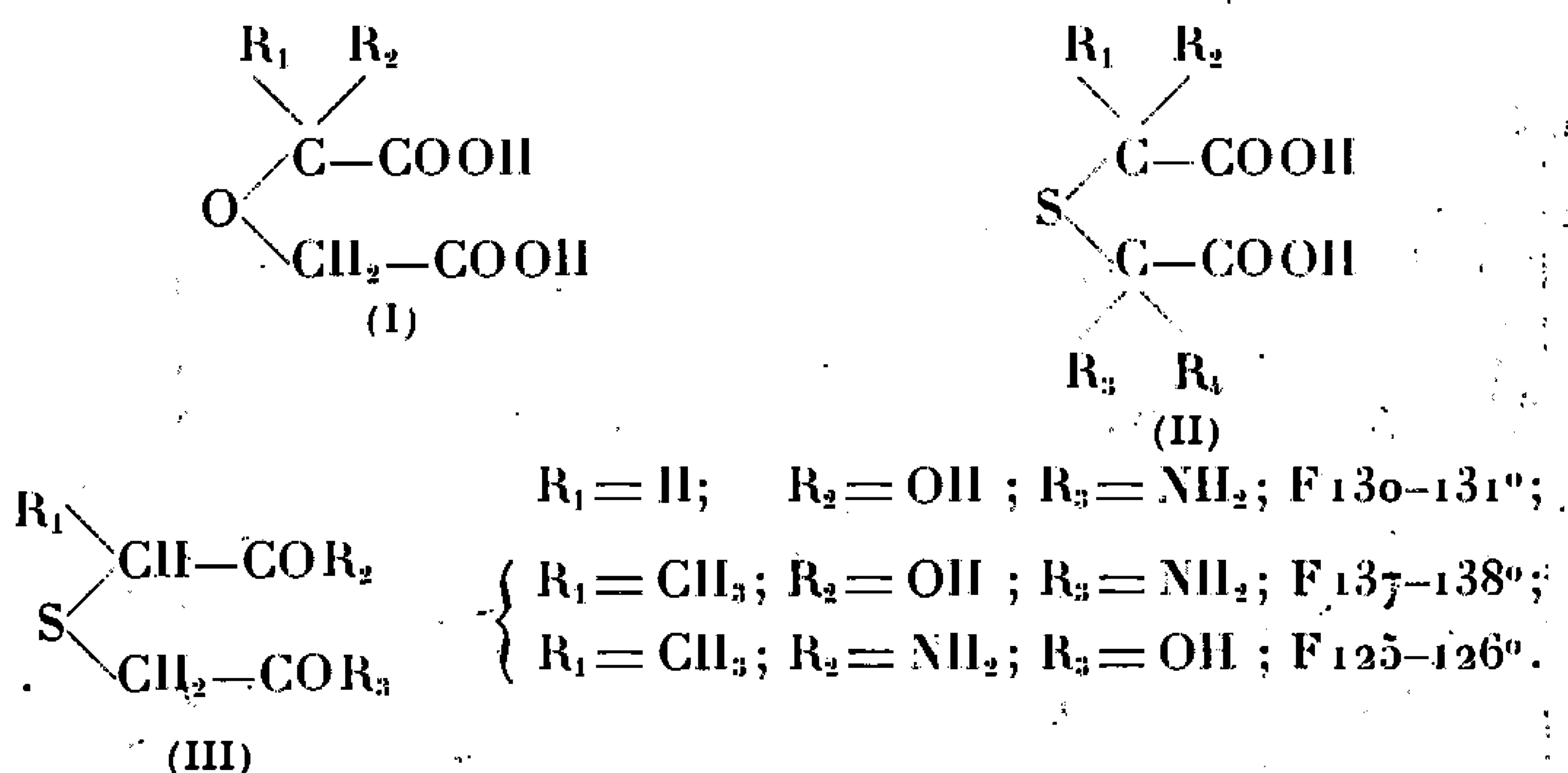
— que pK_1 et pK_2 devront être compris entre 2 et 7;

— que ΔpK ne devra pas dépasser 2;

— que ce réseau de courbes permet également de choisir le meilleur domaine de dilutions à utiliser après une première détermination grossière.

La méthode étant ainsi précisée, nous avons mesuré les constantes de dissociation thermodynamiques de quelques diacides appartenant aux séries oxydiacétique (I) et thiodiacétique (II). Ces composés ont été préparés, par l'intermédiaire de leurs diesters, soit en utilisant la réaction de Williamson généralisée par Junglleisch et Godchot ([2]), soit par action d'un mercaptan sur un ester α halogéné ([3]).

Nous avons également synthétisé trois esters-acides de la série thiodiacétique (III), et calculé leurs pK par simple mesure du pH de quelques solutions aqueuses.



Les mesures ont été effectuées à 25 ± 0,5°C. L'appareil est étalonné avant et après chaque série de mesures avec deux solutions tampons préparées selon Bates ([4]). Le pH est obtenu à ± 0,002 de reproductibilité et les résultats sont réunis dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Température : 25 ± 0,5°C. Solvant : H_2O.

Série oxydiacétique. (I).	pK_1.	pK_2.	Litt. ([5]).
$R_1 = R_2 = H$	$2,96_7$	$4,36_8$	2,96-4,4
$R_1 = CH_3$, $R_2 = H$	$3,03_1$	$4,58_3$	–
$R_1 = R_2 = CH_3$	$3,44_0$	$4,87_0$	–
$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$	$2,87_0$	$4,39_5$	–
Série thiodiacétique. (II).	pK_1.	pK_2.	Litt. ([5]).
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	$3,24_4$	$4,55_6$	3,30-4,50
$R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$	$3,38_0$	$4,45_5$	–
$R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_4 = H$	$3,74_4$	$4,30_2$	3,59-5,70
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$	$3,83_3$	$5,18_9$	3,61-4,64
$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$	$2,89_8$	$4,65_2$	–

TABLEAU II.

Température : 25 ± 0,5°C. Solvant : H_2O.

Ester-acides. (III).	pK.
R_1=H, R_2=OH, R_3=OEt	3,66
R_1=CH_3, R_2=OH, R_3=OEt	3,71
R_1=CH_3, R_2=OEt, R_3=OH	3,77

En utilisant les valeurs K et K_1 comme mesure approximative des électronégativités ([6]) nous avons classé certains substituants par ordre croissant de leur pouvoir électro-attractif :

1. —S—CH_2—COOH < —O—CH_2—COOH;
2. —S—CH(CH_3)—COOEt < —S—CH_2—COOEt < —S—CH_2—COOH.

Cependant, l'examen du tableau II nous inclinant à penser que la responsabilité de la première acidité doit être attribuable en grande partie au (—COOH) fixé sur la chaîne la plus ramifiée, il fut impossible de classer tous les substituants étudiés.

(*) Séance du 13 juin 1966.

([1]) A. SOLLADIÉ-CAVALLO et P. VIÈLES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 402.
([2]) E. JUNGFLEISCH et M. GODCHOT, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 979.
([3]) M. S. RABINOVITCH, M. M. LEVINOV, G. N. RULIKOVA, L. M. YAKUSHINA, T. P. VERKHOUSEVA et F. M. MELLER, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 35, 1965, p. 1141.
([4]) BATES, *Electrometric pH determination*, J. Wiley, New York, 1954.
([5]) KORTÜM, VOGEL et ANDRUSSOW, *Dissociation constants of organic acids in aqueous solution*, Butterworths L., 1961.
([6]) FERGUSON, *The modern structural theory of organic chemistry*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1963.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, rue de l'Abbé-Parguel, Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermolyse et produits de décomposition du sesquioxyde de rhénium.* Note (*) de Mlle **Francine Hurst**, MM. **Pierre Gibart** et **Kalésory Traore**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par hydrolyse du trichlorure de rhénium ou par réduction des solutions de perrhénate d'ammonium par le borohydrure de sodium, on obtient un même oxyde de formule voisine de Re_2O_3, $3H_2O$. Cet oxyde, en se déshydratant par chauffage sous vide, se dismute en rhénium métallique et en dioxyde de rhénium avec départ d'oxygène. En aucun cas il n'a été obtenu de composé anhydre Re_2O_3.

Le sesquioxyde de rhénium a été obtenu pour la première fois par Geilmann, Wrigge et Blitz par hydrolyse du trichlorure de rhénium (1); puis plus tard par réduction du perrhénate d'ammonium par le borohydrure de sodium (2). Cependant jusqu'à présent on manquait de précision sur son degré d'hydratation.

I. et W. Noddack (3) admettent la formation d'un hydroxyde $Re(OH)_3$ lors de l'hydrolyse en milieu acide du trichlorure de rhénium; le produit final qu'ils obtiennent renfermant moins de rhénium par rapport à la formule Re_2O_3, ils attribuent l'écart observé à une certaine quantité d'eau d'hydratation, sans que cette quantité d'eau corresponde à une hydratation à $3H_2O$. Selon Geilmann et coll. (1), les produits obtenus peuvent renfermer, pour deux atomes de rhénium, un nombre d'atomes d'oxygène variant de 3,07 à 3,40 selon les conditions de l'hydrolyse de $ReCl_3$, mais aucune donnée ne précise le degré d'hydratation de leurs échantillons. Par réduction du perrhénate d'ammonium par le borohydrure de sodium, H. Broadent et J. H. Johnson obtiennent des produits qui, séchés à 150°C sous vide et en présence d'anhydride phosphorique, répondraient à l'analyse à la formule Re_2O_3 (2).

Nous avons été ainsi amenés à préparer et à étudier cet oxyde par ces méthodes de préparation [(1), (2)]. L'hydrolyse du trichlorure a été effectuée en milieu neutre, aux environs de 100°C. L'hydrolyse, le lavage, la filtration et le séchage ont été effectués entièrement à l'abri de l'air, soit sous azote, soit sous vide. L'eau utilisée pour le lavage a été préalablement bouillie sous azote, et le lavage poursuivi jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus d'ions Ag^+ d'une solution de nitrate d'argent.

La réduction du perrhénate d'ammonium par le borohydrure a été effectuée selon le mode opératoire de H. Broadent et J. H. Johnson (2).

Ces opérations ont été effectuées aussi à l'abri de l'air et le lavage poursuivi jusqu'à obtention d'eaux de lavage de pH neutre.

Les produits secs obtenus sont mis en tubes scellés sous vide; les différents prélèvements nécessaires aux diverses expériences sont faits dans une boîte à gants, sous atmosphère d'azote sec.

L'oxyde obtenu par hydrolyse du trichlorure de rhénium, moins bien cristallisé que celui obtenu par réduction du perrhénate par le borohydrure, permettait uniquement l'obtention de diagramme de diffraction électronique, alors que le second permettait aussi l'obtention de diagramme de diffraction par rayons X. Les distances réticulaires observées étaient cependant les mêmes dans les deux cas.

Le degré d'oxydation moyen du rhénium a été déterminé par analyse oxydimétrique au Ce^{4+} [4]. Le rhénium a été dosé, soit par gravimétrie par le tétraphénylarsonium [5], soit par réduction à chaud de l'échantillon par l'hydrogène.

Si nous représentons l'oxyde par ReO_x, $y\,H_2O$, nous obtenons pour une première série de préparations des valeurs de x comprises entre 1,70 et 1,34,

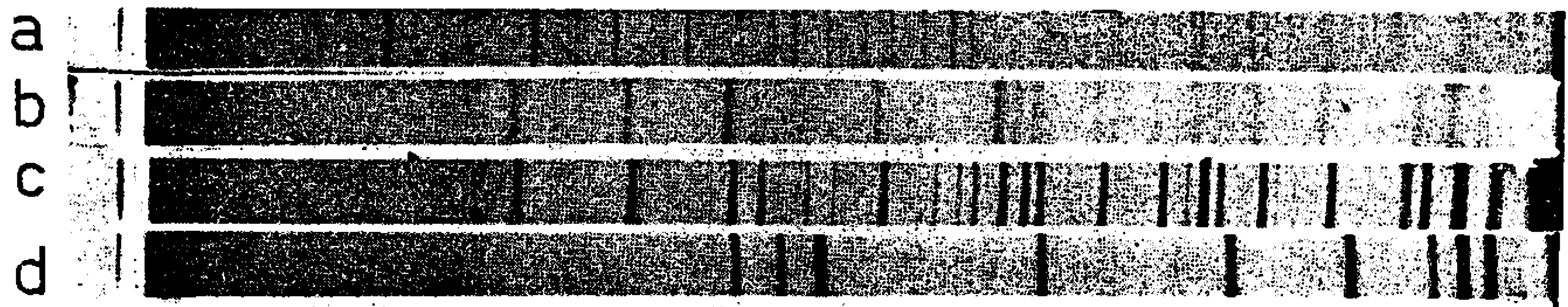


Fig. 1.

et pour y des valeurs comprises entre 1,30 et 1,71. Une deuxième série de préparations donne des valeurs plus satisfaisantes : x compris entre 1,54 et 1,57 et y entre 1,57 et 1,59.

Dans les oxydes obtenus par hydrolyse de $ReCl_3$, le rhénium est dans un état de valence légèrement supérieur à 3, alors que son état de valence est légèrement inférieur à 3 dans ceux obtenus par la réduction du perrhénate d'ammonium par le borohydrure. La détermination du nombre de molécules d'eau d'hydratation est moins précise par cette méthode. Mais la perte de poids moyenne observée lors de réductions totales à chaud par l'hydrogène d'échantillons d'oxyde obtenu par hydrolyse de $ReCl_3$ a été de 2,18 % du poids de la prise, alors que la perte théorique calculée pour la réduction de Re_2O_3, $3\,H_2O$ en rhénium métallique est de 2,15 %. Les oxydes obtenus dans les deux cas sont ainsi de composition voisine de celle définie par la formule Re_2O_3, $3\,H_2O$. Le comportement thermique des deux types d'échantillons d'oxyde est le même. Par analyse thermo-

gravimétrique et par étude aux rayons X de la décomposition sous vide de nos échantillons, nous avons les résultats suivants :

A 500°C sous vide (10^{-5} mm de mercure) l'oxyde est décomposé avec départ d'eau et d'oxygène en dioxyde de rhénium et en rhénium métallique (diagramme rayons X, *fig.* 1, *a*, *b*, *c*, *d*). On a ainsi la réaction de décomposition



$$Re_2O_3, 3H_2O \rightarrow ReO_2 + Re + 3H_2O + 1/2O_2.$$

A cette réaction correspond une perte théorique de 14,75 % du produit initial. Une série de décompositions partielles à cette température et sous ce vide nous a donné une perte moyenne de 14,41 %.

Au-dessus de 700°C et sous vide le dioxyde formé se dismute à son tour en heptoxyde de rhénium volatil et en rhénium métallique. La figure 2 représente l'allure type des courbes de thermogravimétrie obtenues pour

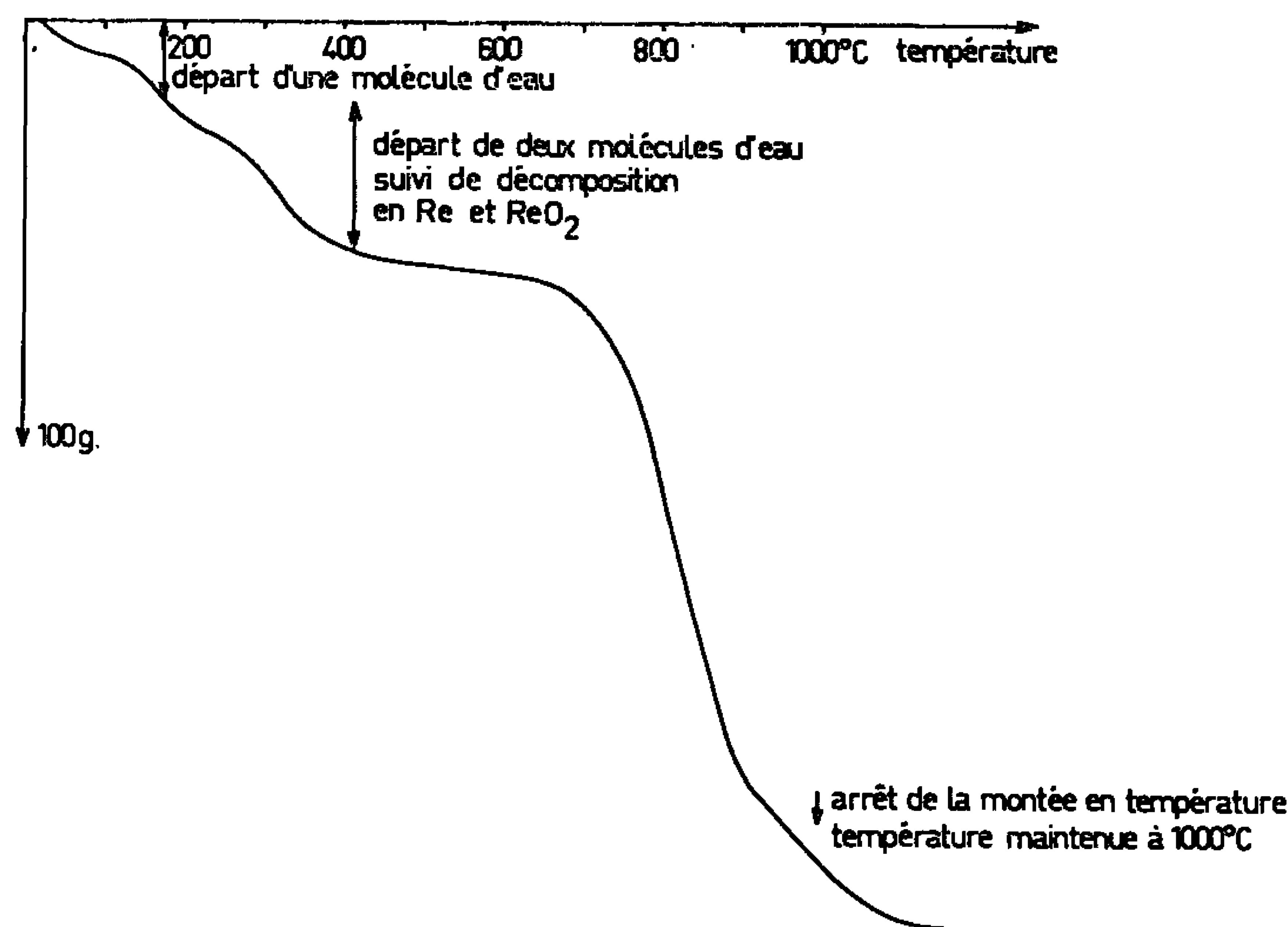
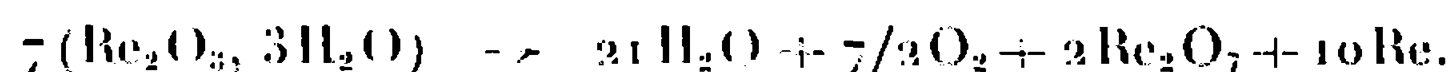


Fig. 2.

une décomposition complète du sesquioxyde hydraté en rhénium métallique.

La réaction globale de décomposition thermique du sesquioxyde hydraté sous vide peut ainsi s'écrire



$$7(Re_2O_3, 3H_2O) \rightarrow 21H_2O + 7/2O_2 + 2Re_2O_7 + 10Re.$$

Vers 200°C, la perte de poids observée sur la figure 2 (4,07 % du produit initial) correspond au départ d'une molécule d'eau (perte théorique : 3,79 %).

La réduction du perrhénate d'ammonium par le borohydrure de sodium et l'hydrolyse du trichlorure de rhénium permettent ainsi l'obtention d'un même oxyde de composition voisine de celle définie par la formule Re_2O_3, $3H_2O$. Par chauffage sous vide, cet oxyde perd d'abord une molécule d'eau aux environs de 200°C, puis à température supérieure, se déshydrate et se dismute en rhénium métallique, dioxyde et oxygène, le dioxyde formé se dismutant à son tour, à des températures supérieures à 700°C, en rhénium métallique et en heptoxyde.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) W. GEILMANN, W. WRIGGE et W. BLITZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 214, 1933, p. 244-247 et 247-248.

(2) H. S. BROADENT et J. H. JOHNSON, *J. Organic Chem.*, 27, n° 12, 1962, p. 4400-4402.

(3) I. et W. NODDACK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 215, 1933, p. 129.

(4) S. TRIBALAT, Communication privée.

(5) H. H. WILLARD et G. M. SMITH, *Ind. Angew. Chem. An. Ed.*, 2, n° 6, 1939, p. 305-306.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
et de Chimie physique du Corps solide,
Faculté des Sciences,
1, *rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la notion de concentration micellaire critique. Étude de la structure de solutions aqueuses d'alcanoates et arylalcanoates de sodium par diffusion de la lumière.* Note (*) de M. **René R. Durand**, présentée par M. Georges Champetier.

La diffusion de la lumière par les solutions aqueuses de sels de sodium d'alcanoates à chaîne normale courte (5 à 10 carbones) et d'arylalcanoates (renfermant 1 à 5 carbones en plus du phényle) a été étudiée en fonction de la concentration. Elle passe par un maximum d'autant plus intense et situé à des concentrations d'autant plus faibles que la condensation en carbone est plus élevée. Les points singuliers des courbes sont interprétés en fonction des trois premières concentrations micellaires critiques déjà définies et leurs déplacements sont reliés à la variation du potentiel chimique du solvant.

La première concentration micellaire critique (CMC_1) bénéficie d'une interprétation admise par tous et fut pendant longtemps la seule à être définie.

Hess ([1]) le premier, évoqua la possibilité de plusieurs concentrations critiques successives. Harkins, par la suite ([2]) a défini une seconde concentration micellaire critique (CMC_2). Ekwall, qui dès 1947, avait remarqué des points singuliers, au-dessus de la CMC_1 ([3a]), a signalé l'existence de CMC_2 dans plusieurs cas ([3b]). Rebinder ([4]), Tyuzyo ([5]) et Demchenko ([6]) obtinrent des résultats intéressant dans ce domaine.

Bien que cette notion de concentrations critiques supérieures date maintenant d'une vingtaine d'années, on n'est pas encore parvenu à en préciser la signification, c'est-à-dire à savoir quels sont les changements, dans l'état des solutions, qui déterminent l'apparition de points singuliers sur les courbes représentant les variations des diverses propriétés physiques. C'est ce que nous tenterons de faire ici dans le cas des alcanoates. Nous avons pensé que l'examen de la diffusion de la lumière pouvait, dans ces cas, constituer une intéressante méthode d'investigation des structures secondaires, alors qu'elle n'est utilisée que pour la mesure des CMC_1 et des masses micellaires. On peut ajouter que, d'une façon générale, les chaînes courtes ne sont pratiquement pas étudiées.

Les solutions de sels de sodium depuis le pentanoate jusqu'au décanoate et du benzoate au phényle-5 pentanoate, ont été examinées sur toute l'échelle des concentrations jusqu'à la saturation. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un photo-gonio-diffusiomètre de Wippler et Scheibling (marque SOFICA) sous trois angles d'observation et les indices de réfraction ont été mesurés à l'aide d'un réfractomètre du type Pulfrich également pour la raie verte du mercure (5 460 Å) et à 25°C.

Les courbes de la figure 1 donnent l'intensité diffusée en fonction de la concentration des diverses solutions. Elles présentent presque toutes un maximum net, ce qui en dehors des zones d'hydrolyse ou d'existence de savons acides ([3c]), zones très proches de la CMC_1 est un phénomène assez

rare, et qui ne semble pas avoir été observé, à notre connaissance, pour des alcanoates ou même pour des dérivés dont la partie active est purement anionique.

En effet, il semble que trois études seulement [(7) à (9)] signalent de tels maximums. Elles concernent des solutions de dérivés non ioniques ou de décylsulfate d'octyl-triméthylammonium. Dans ce dernier cas, Anacker conclut qu'après ce maximum, l'ordre dans la solution ou un abaissement dans la taille micellaire quand la concentration croît sont des explications possibles. Rappelons enfin que Debye et Bueche (10), ont obtenu pour un polystyrène en solution benzénique une courbe comparable

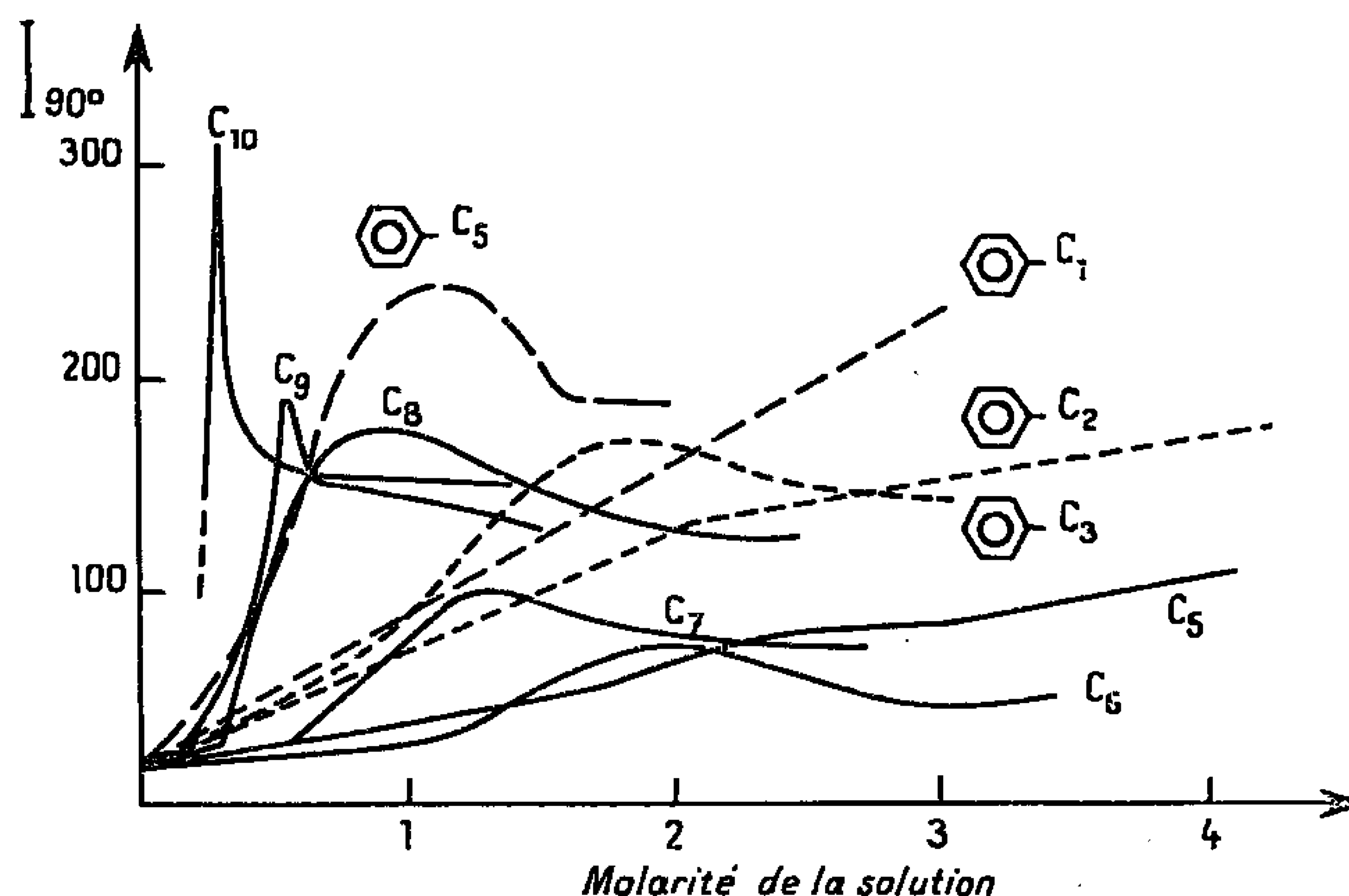


Fig. 1.

à celle représentée ci-contre pour le décanoate de sodium. Mais, la formule qu'ils établissent ne s'applique pas dans nos cas.

Nous remarquons sur la figure 1 que le maximum d'intensité diffusée à 90° est d'autant moins net que la chaîne est plus courte. Aux autres angles d'observation, seule l'intensité varie, mais les maximums se produisent pour les mêmes concentrations et les positions relatives sont les mêmes. La dissymétrie entre les intensités diffusées à 45 et à 135° n'est pas appréciable. Nous obtenons des courbes présentant les mêmes caractéristiques avec les chlorures d'alcoylammonium.

Les maximums se produisent pour les divers sels de sodium aux concentrations suivantes, exprimées en molarité : hexanoate (C_6) : 1,9; heptanoate (C_7) : 1,3; octanoate (C_8) : 0,95; nonanoate (C_9) : 0,55; décanoate (C_{10}) : 0,3; Phényle-3 propanoate (⟨◯⟩— C_3) : 1,9; phényle-5 pentanoate (⟨◯⟩— C_5) : 1.

Ces courbes peuvent se décomposer en quatre domaines désignés par A, B, C et D, qui coïncident dans tous les cas de façon très satisfaisante

avec les zones correspondantes qu'on peut définir pour les volumes molaires partiels mesurés ou trouvés dans la littérature ([3c]). Les concentrations relatives aux séparations des domaines B-C, puis C-D, correspondent aux seconde (0,95 M) et troisième (2,1 M) concentrations micellaires critiques définies dans le cas de l'octanoate de sodium par Ekwall ([3c]). C'est cet exemple comparatif que nous trouvons dans la figure 2.

Le passage de la forme dispersée moléculaire à la forme dispersée micellaire s'accompagne à la CMC_I d'une augmentation brutale et importante du volume partiel du sel, en même temps que débute l'accroissement de l'intensité de la lumière diffusée, ce qui suggère l'idée de l'augmentation de taille d'une micelle de type sphérique (*a-b*). Ensuite, (*b-c*), l'intensité de la lumière diffusée continue de croître de la même manière, alors que

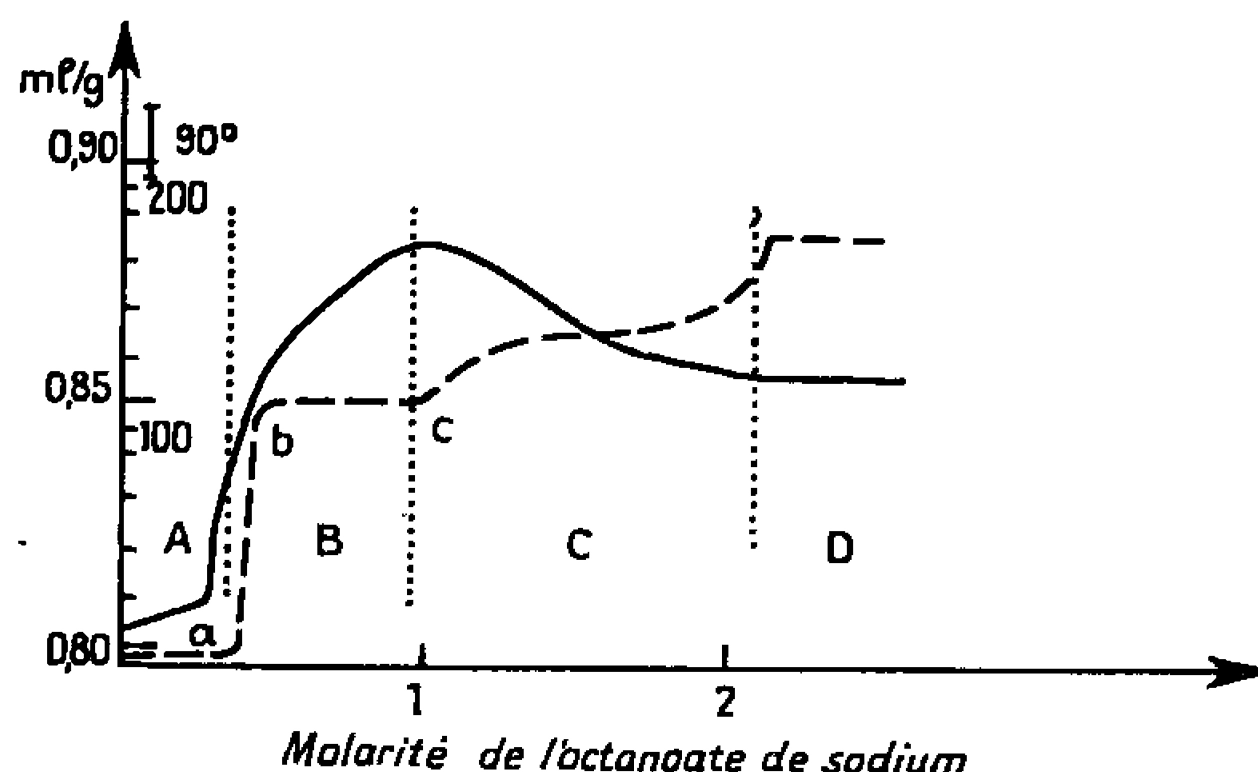


Fig. 2. — Volume spécifique partiel de l'octanoate de sodium en millilitres par gramme (d'après Ekwall : – – – – –) et intensité diffusée $I_{90°}$ (————)

le volume spécifique partiel reste constant, ce qui s'accorde mieux cette fois avec l'idée d'une micelle lamellaire ou cylindrique (à empilement discal ou hélicoïdal) qui n'apporte pas de variation importante du volume spécifique, lorsque la concentration moléculaire croît.

En entrant dans le domaine C, nous supposerons comme Anacker ([7]) qu'un abaissement de la taille micellaire accompagne l'abaissement de l'intensité diffusée, et correspond à un réarrangement de la structure micellaire du domaine B, qui se traduit par une augmentation plus ou moins rapide, mais continue du volume partiel du sel. Par ailleurs ([3d]) la viscosité croît fortement dans cette zone, alors qu'elle est stable dans les domaines B et D. Cet accroissement important lié à l'abaissement d'intensité de la lumière diffusée, peut s'interpréter en partant des micelles cylindrique du domaine B, à empilement hélicoïdal, et en supposant une dislocation incomplète en cylindres plus petits, mais conservant entre eux des liaisons. Dans le dernier domaine D, l'intensité de la lumière diffusée comme le volume spécifique partiel varient relativement peu. Cette constance évoque également à nouveau le retour à une structure

de type cylindrique hélicoïdal ou lamellaire, plus ordonnée et sans liaisons lâches.

La théorie de la diffusion de la lumière offre l'avantage de relier la grandeur mesurée aux propriétés thermodynamiques de la solution [(11), (12)]. On sait que la turbidité τ des solutions est liée aux variations de la pression osmotique π en fonction de la concentration c, par la relation

$$\frac{\mathrm{H}c}{\tau} = \frac{\partial \frac{\pi}{\mathrm{RT}}}{\partial c}$$

qui permet d'atteindre les variations du potentiel chimique μ du solvant.

Nous avons pu remarquer que les coefficient osmotiques déterminés par Robinson pour ces alcanoates normaux (13) permettent de prévoir un maximum dans la courbe donnant l'intensité de la lumière diffusée. Nous cherchons maintenant à définir à partir de nos résultats une expression du potentiel chimique du solvant susceptible de rendre compte de ce maximum et à la comparer aux expressions applicables aux solutions de mélanges de deux fractions de haut polymère.

(*) Séance du 13 juin 1966.

(1) K. Hess, W. Philipoff et H. Kiessig, *Kolloïd, Z.* 88, 1939, p. 40.
(2) W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 156.
(3) P. Ekwall et coll. : *a. Sjätte nordiska kemistmötet*, 25-29 août 1947 (1948), Lund, p. 179; *b. Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 440; *c. Ibid.*, 17, 1963, p. 111; *d. Ibid.*, 19, 1965, p. 455 et 573; *c. Kolloïd Z.*, 77, 1936, p. 320.
(4) P. Rebinder et coll., *Kolloïd. Zh. S.S.S.R.*, 16, 1954, p. 366 et 26, 1964, p. 76.
(5) M. Okuyama et K. Tyuzŷo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 1954, p. 259.
(6) P. A. Demchenko et A. V. Dumansky, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 131, 1960, p. 120.
(7) E. W. Anacker, *J. Colloïd science U.S.A.*, 8, 1953, p. 402.
(8) J. M. Corkill et K. W. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 934.
(9) R. R. Balmbra, J. S. Clunie, J. M. Corkill et J. F. Goodman, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 579.
(10) P. Debye et Bueche, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1423.
(11) A. Einstein, *Ann. Phys.*, 33, 1910, p. 1275.
(12) P. Debye, *J. Phys. colloïd Chem*, 51, 1947, p. 18.
(13) E. R. B. Smith et R. A. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 1942, p. 70.

(*Laboratoire de Chimie III*,
9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes d'ionisation de quelques amines aromatiques et hétérocycliques et des acides acétique et benzoïque dans plusieurs familles de solvants mixtes aqueux organiques.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les pK ont été déterminés à 25° par potentiométrie et quand la solubilité était trop faible, par spectrophotométrie; on a fait les corrections d'hydrolyse et d'activité [1]. Pour les mesures de pH, on a utilisé une pile comprenant une électrode au calomel et une électrode en verre : lors de l'étalonnage du pH-mètre, il a été tenu compte des potentiels de jonction entre la solution aqueuse de chlorure de potassium saturée et le solvant mixte. Pour les solvants eau-alcool et eau-acétone, les constantes diélectriques D ont été obtenues par interpolation des données de Åkerlöf [2], et pour les autres solvants, à l'aide de l'appareil DK 03 de W. T. W.

Pour les amines aromatiques $\Delta pK/\Delta(1/D)$ augmente en valeur absolue quand le nombre d'atomes d'hydrogène fixés sur l'azote diminue; la grandeur des substituants n'a pas beaucoup d'influence. Les données de la littérature montrent que ces deux observations sont valables aussi pour les amines aliphatiques, tandis que pour les acides carboxyliques l'effet de solvant est fonction de la grandeur du groupe alkyle. Les points représentant les pK en fonction de 1/D sont très proches d'une droite pour $D > 60$.

	Alcool à 95°.				Méthoxy-2 éthanol.			
% vol.	20.	30.	40.	50.	20.	30.	40.	50.
$D^{25°}$	69,50	64,73	59,71	54,40	68,90	63,93	58,49	52,81
Aniline	4,44	4,33	4,17	4,04	4,46	4,35	4,24	4,12
Méthylaniline	4,65	4,51	4,30	4,09	4,65	4,53	4,36	4,16
Éthylaniline	5,04	4,93	4,74	4,51	–	–	–	–
Isopropylaniline	5,53	5,38	5,19	4,96	5,50	5,37	5,20	5,00
t-butylaniline	6,83	6,71	6,52	6,30	6,80	6,69	6,55	6,37
Diméthylaniline	4,94	4,77	4,52	4,22	4,92	4,77	4,54	4,29
Diéthylaniline	6,35	6,19	5,97	5,68	6,46	6,27	6,00	5,70
Diisopropylaniline	7,91	7,70	7,45	7,14	7,80	7,59	7,41	7,23
p-bromaniline	3,64	3,49	3,28	3,08	3,62	3,46	3,29	3,12
p-bromodiméthylaniline	3,97	3,71	3,32	3,00	3,90	3,65	3,35	3,04
p-bromodiéthylaniline	5,53	5,25	4,80	4,39	5,32	5,04	4,72	4,39
p-bromodiisopropylaniline	7,04	6,80	6,42	6,05	6,88	6,63	6,36	6,14
Pyridine	4,94	4,74	4,48	4,22	4,96	4,78	4,59	4,37
Quinoléine	4,53	4,28	3,96	3,67	4,48	4,25	4,00	3,75
Isoquinoléine	5,05	4,80	4,48	4,17	5,02	4,79	4,55	4,31
Acridine	5,07	4,75	4,41	4,12	4,94	4,66	4,39	4,12
Acide acétique	–	–	–	–	5,07	5,27	5,49	5,81
» benzoïque	–	–	–	–	4,60	4,86	5,16	5,52

	Diméthoxy-1,2 éthane.				Acétone.			
% vol.......	20.	30.	40.	50.	20.	30.	40.	50.
$D^{25°}$.......	66,87	60,90	54,47	47,38	69,32	64,34	59,04	53,25
Aniline..............	4,36	4,21	3,92	3,70	4,40	4,28	4,12	3,94
Méthylaniline.........	4,55	4,35	4,08	3,73	4,58	4,39	4,18	3,93
Éthylaniline..........	4,97	4,78	4,50	4,15	4,97	4,79	4,57	4,32
Isopropylaniline.......	5,44	5,22	4,93	4,56	5,44	5,23	4,99	4,73
t-butylaniline.........	6,74	6,57	6,33	6,00	—	—	—	—
Diméthylaniline.......	4,82	4,58	4,23	3,83	4,82	4,62	4,33	4,04
Diéthylaniline........	6,35	6,09	5,67	5,17	6,35	6,12	5,76	5,40
Diisopropylaniline.....	7,74	7,50	7,19	6,77	7,86	7,63	7,32	7,01
p-bromaniline.........	3,38	3,08	2,75	2,49	3,57	3,38	3,20	3,04
p-bromodiméthylaniline................	3,74	3,41	2,96	2,50	3,79	3,53	3,16	2,79
p-bromodiéthylaniline..	5,13	4,75	4,28	3,77	5,40	5,00	4,50	4,09
p-bromodiisopropylaniline.............	6,72	6,35	5,93	5,48	7,00	6,69	6,30	5,89
Pyridine.............	4,86	4,64	4,37	4,09	—	—	—	—
Quinoléine............	4,33	4,03	3,70	3,37	—	—	—	—
Isoquinoléine.........	4,89	4,59	4,26	3,92	—	—	—	—
Acide acétique........	5,13	5,37	5,65	6,05	5,17	5,43	5,73	6,08
» benzoïque......	4,71	5,04	5,41	5,88	4,75	5,09	5,46	5,86

L'équation de Born ([3]) conduit à ([1]) :

$$\Delta pK = pK^s - pK^w = \frac{e^2 z^2}{2,303\,(rkT)}\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_w}\right), \tag{1}$$

avec $2/r = 1/r_{H^+} + 1/r_{A^-}$ pour les acides et $2/r = 1/r_{H^+} - 1/r_{BH^+}$ pour les bases, T désignant la température absolue, k la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron ($D_w = 78,54$). A partir des résultats expérimentaux, l'équation (1) conduit à des rayons ioniques trop faibles : on a, par exemple avec l'acétone à 50 % pour les acides acétique et benzoïque, $r_{A^-} = 0,83$ et 0,60 Å en admettant $r_{H^+} = 1,7$ Å et pour les bases dans tous les solvants, $r_{BH^+} < r_{H^+}$, ce qui est inacceptable.

Montrons que l'équation de Wynne-Jones ([5]) pour les bases conduit aussi à des rayons inacceptables, en utilisant les pK obtenus dans le solvant à 50 vol % d'alcool à 95° et en choisissant comme corps de référence l'aniline ($pK^w = 4,60$, $r' = 3,2$ Å) pour les amines aromatiques et la pyridine ($pK^w = 5,20$, $r' = 2,7$ Å) pour les bases hétérocycliques :

	pK^w.	r (Å).	$\frac{1}{r'} - \frac{1}{r}$.	ΔpK^{calc}_{rel}.	ΔpK^{exp}_{rel}.	r_{calc}.
Méthylaniline.................	4,85	3,5	0,026 8	0,20	−0,02	1,66
Diméthylaniline...............	5,15	3,5	0,026 8	0,02	−0,37	1,18
p-bromaniline................	3,86	4	0,062 5	0,04	−0,22	1,58
p-bromodiméthylaniline........	4,24	4,4	0,085 2	0,06	−0,68	0,77
Quinoléine....................	4,87	3,7	0,100 1	0,07	−0,22	1,45
Isoquinoléine.................	5,36	3,7	0,100 1	0,07	−0,21	1,48
Acridine......................	5,56	4,9	0.166 3	0,11	−0,46	0,96

Pour expliquer les difficultés rencontrées avec l'équation (1) et celle de Wynne-Jones, on a souvent évoqué l'existence d'une constante diélectrique locale très différente de la constante macroscopique (effets d'électrostriction et d'orientation autour des ions). En s'inspirant du modèle de Ritson et Hasted ([6]), Woodhead, Paabo, Robinson et Bates ([7]) supposent une variation linéaire de D entre 1,5 Å ($D = D_{saturation} = 5$) et 4 Å ($D = D_{macrosc}$) pour calculer les variations d'énergie libre d'origine électrostatique lors de l'ionisation à 25° de $(HOCH_2)_3CNH_3^+$ et de $PO_4H_2^-$ dans l'eau et dans le méthanol à 50 % en poids (SH), et pour le transfert de HCl de l'eau à SH. Ils obtiennent pour $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ respectivement : — 1,93, — 2,57 et — 1,37 kJ.mol⁻¹, et expliquent l'existence de ce terme sensiblement constant par l'effet de basicité du solvant. Comme ils n'avaient pas envisagé, dans leur étude, l'équilibre $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, nous avons calculé le terme de basicité du solvant pour l'ionisation à 25° dans SH des acides acétique (pK = 5,66) [([8]), ([10])] et benzoïque (pK = 5,38) [([9]), ([10])], en admettant comme ces auteurs, $r_{H^+} = 2,8$ Å et une variation linéaire de D entre 1,5 et 4 Å. On obtient pour l'acide acétique ($r_{A^-} = 2,2$ Å) : $\Delta G^{exp} = 5,13$, $\Delta G^{él} = 3,44$, $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él} = 1,69$ et pour l'acide benzoïque ($r_{A^-} = 3,7$ Å) : 6,73, 2,32, 4,41 kJ.mol⁻¹. Les valeurs obtenues pour $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ diffèrent beaucoup de celles calculées par Woodhead, Paabo, Robinson et Bates ([7]) dans les trois cas qu'ils ont étudiés. Nous avons calculé de même, avec $r_{H^+} = 1,7$ Å, à l'aide des pK mesurés dans le méthoxy-2 éthanol à 50 %, $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$: 1° en évaluant le terme $\Delta G^{él}$ par l'équation (1) ($\Delta G^{él} = 2,303\ RT\,\Delta pK$); 2° en admettant une variation linéaire de D entre 1,5 et 4 Å :

	r (Å).	ΔG^{exp} (kJ.mol⁻¹).	($\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$) (kJ.mol⁻¹). (1)	(2)
Acide acétique	2,2	5,99	1,50	— 0,87
Acide benzoïque	3,7	7,53	3,83	2,05
Aniline	3,2	—2,74	—3,93	— 5,65
Méthylaniline	3,5	—3,94	—5,24	— 7,00
Diméthylaniline	3,5	—4,91	—6,21	— 7,97
Diéthylaniline	4,7	—4,91	—6,53	— 8,30
p-bromaniline	4	—4,22	—5,68	— 7,45
p-bromodiméthylaniline	4,4	—6,85	—8,40	—10,17
Pyridine	2,7	—4,74	—5,67	— 7,26
Quinoléine	3,7	—6,39	—7,76	— 9,53
Isoquinoléine	3,7	—5,99	—7,36	— 9,13
Acridine	4,9	—8,21	—9,87	—11,64

Les valeurs $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ ne peuvent être considérées comme constantes : elles croissent en valeur absolue quand la grandeur des molécules augmente. L'introduction de la variation linéaire de la constante diélectrique autour des ions entre 1,5 et 4 Å ne réduit pas la dispersion des valeurs, de sorte

que, par le seul effet de basicité du solvant, on ne peut pas rendre compte de la différence $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$, inexplicable par la théorie électrostatique.

(*) Séance du 4 juillet 1966.
(1) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6934.
(2) G. Åkerlöf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125-4139.
(3) M. Born, *Z. Phys.*, 1, 1920, p. 45-48.
(4) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2e éd., Butterworth, Londres, 1959.
(5) W. F. K. Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A, 140, 1933, p. 440.
(6) D. M. Ritson et J. B. Hasted, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 11.
(7) M. Woodhead, M. Paabo, R. A. Robinson et R. G. Bates, *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 69 A, 1965, p. 263.
(8) T. Shedlovsky et R. L. Kay, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 151.
(9) A. L. Bacarella, E. Grunwald, H. P. Marshall et E. L. Purlee, *J. org. chem.*, 20, 1955, p. 747.
(10) Valeur obtenue par interpolation.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 8, *rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)*

SPECTROCHIMIE. — *Étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension à travers quelques dérivés fluorés des hydrocarbures.* Note (*) de MM. **Louis Marsigny** et **Jacques Ferran**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la décharge électrique haute tension à travers C_6H_5F et C_6H_4BrF, réalisée selon une technique déjà décrite ([1]), a permis d'observer un grand nombre de bandes nouvelles, entre 2 150 et 2 750 Å, à têtes simples ou multiples, dégradées vers les plus courtes ou les plus grandes longueurs d'ondes. Il semble possible d'attribuer ces bandes à des émetteurs tels que HF, HF^+, CF et CF^+.

Appareillage. — L'appareillage utilisé a été décrit lors d'un précédent travail ([1]). La décharge électrique haute tension, 15 000 V et 1,5 kVA, est réalisée dans un tube de Geissler, à travers les vapeurs de C_6H_5F et C_6H_4BrF, en régime dynamique rapide, sous une pression de l'ordre de 1 mm de mercure, en utilisant un groupe de pompage à fort débit (450 l/mn) protégé par un piège plongé dans l'azote liquide.

Les dérivés halogénés sont des produits commerciaux qu'il n'a pas été nécessaire de purifier au préalable.

Malgré la présence d'acide fluorhydrique dans les produits de décomposition, un appareillage de pyrex a été utilisé, cet acide n'attaquant pas le verre lorsqu'il est rigoureusement anhydre ([2]).

Les spectres ont été réalisés sur plaques « Kodak 0 *a* 0 », ou « Ilford *Zenith* », avec des poses variant de 15 à 60 mn, grâce à un spectrographe « Hilger et Watts » du type Littrow (Large Quartz and Glass Spectrograph), dont la dispersion est de 2,4 Å/mm vers 2 450 Å.

Description des spectres. — Entre 2150 et 2 800 Å, les spectres obtenus avec C_6H_5F et C_6H_4BrF sont identiques, les émissions étant toutefois beaucoup plus intenses dans le cas du second composé.

Les bandes observées, dont la plupart sont dégradées vers le rouge, ont une structure rotationnelle très nette. Certaines présentent une tête simple, d'autres une tête double, ou même triple (*figure*).

Il est évident — l'examen des spectres obtenus nous le montre — que nos observations sont limitées à 2 150 Å par l'importante absorption de l'oxygène de l'air dans l'ultraviolet.

Sur le tableau I, nous avons porté les longueurs d'ondes des têtes doubles de bandes, dégradées vers le rouge, dont l'émetteur pourrait être soit CF^+, soit HF^+ [([3]), ([4])].

TABLEAU I.

λ (Å).	λ (Å).	λ (Å).
2 173,9 –2 174,4	2 279,8–2 280,6	2 365,5 –2 366,2
2 215,65–2 216,4	2 286,1–2 286,6	2 407,55–2 408,1
2 221,5 –2 221,85	2 311,9–2 312,4	2 435,0 –2 435,6
2 238,4 –2 239,05	2 338,0–2 338,4	2 492,6 –2 493,3
2 261,7 –2 262,4	2 356,6–2 357,1	2 532,5 –2 533,1

Sur le tableau II, nous avons porté les longueurs d'ondes des têtes doubles et triples, dégradées vers le violet. Il semble que l'émetteur des premières pourrait être la molécule CF [(5), (6), (7)].

TABLEAU II.

Têtes doubles λ (Å).	Têtes triples. λ (Å).
2 591,4–2 592,2	2 388,4–2 388,8–2 389,4
2 595,4–2 596,4	2 488,5–2 488,8–2 489,7
2 705,8–2 706,6	
2 710,8–2 711,6	
2 786,4–2 787,6	

Sur le tableau III, nous avons porté les longueurs d'ondes des têtes simples de bandes dégradées vers le rouge.

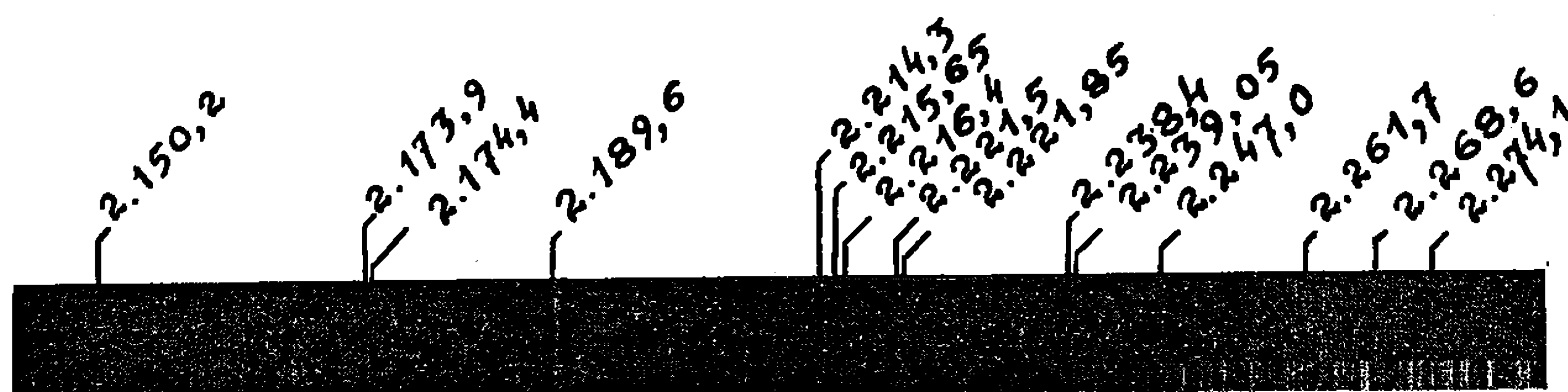
TABLEAU III.

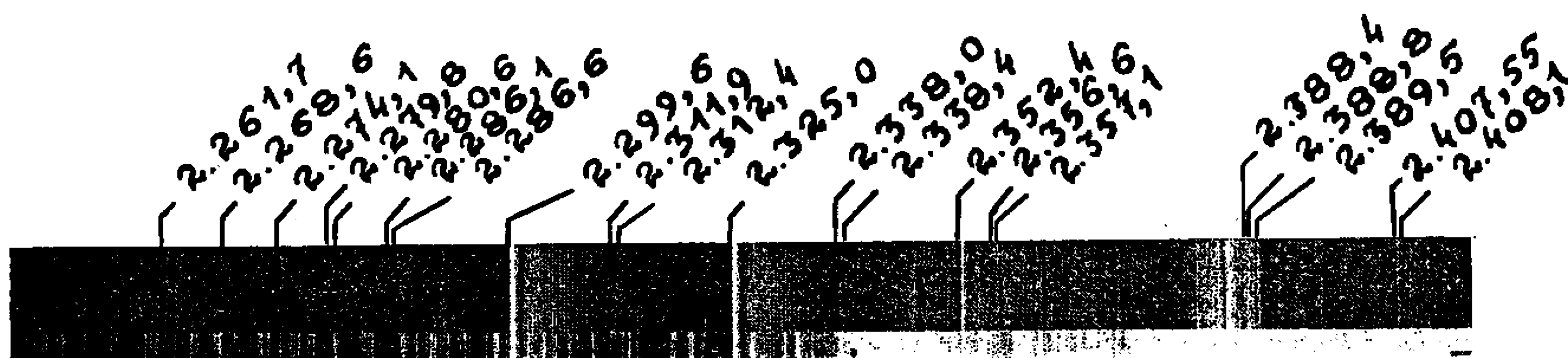
λ (Å).	λ (Å).	λ (Å).	λ (Å).
2 150,2	2 299,6	2 474,0	2 607,0
2 189,6	2 325,0	2 504,4	2 638,8
2 214,3	2 352,4	2 521,0	2 721,5
2 247,0	2 419,4	2 548,7	2 753,3
2 268,6	2 445,7	2 567,6	–
2 274,1	2 463,4	2 577,9	–

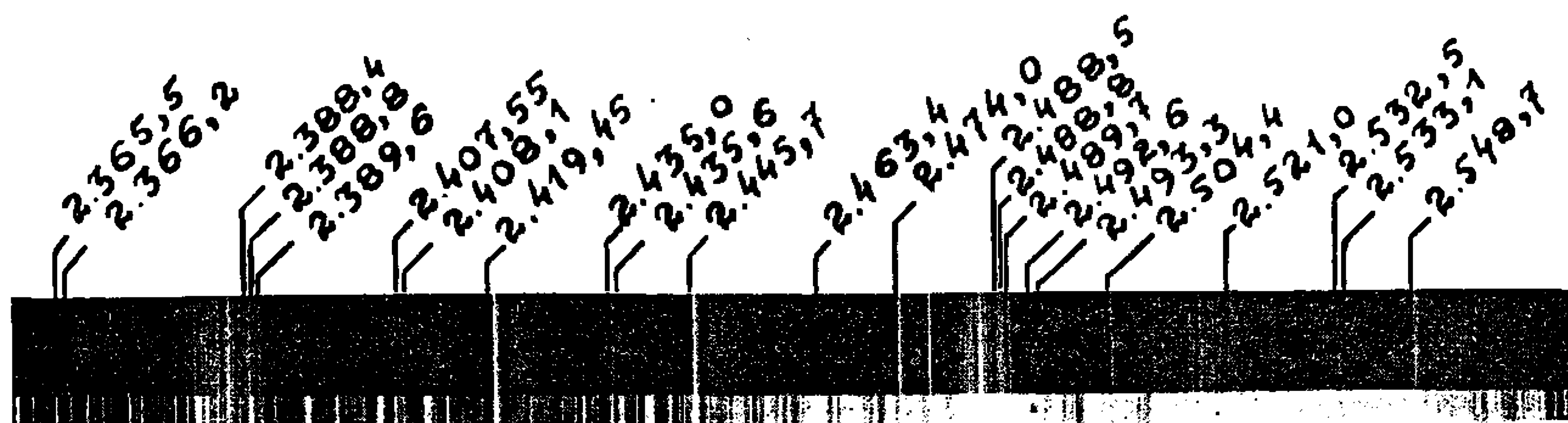
Il ne semble pas que toutes ces bandes soient dues au même émetteur, ou tout au moins, à la même transition de celui-ci.

Nous avons souligné les valeurs correspondant aux bandes dont la tête apparente est la plus marquée, et dont la structure rotationnelle est plus nette et moins serrée que celles des autres bandes portées sur le tableau. L'allure générale des premières nous fait penser à une structure (Σ-Σ), et dans cette hypothèse, l'émetteur pourrait être HF (5), ce qu'une analyse vibrationnelle et rotationnelle, en cours actuellement, nous confirmera sans doute.

Conclusion. — L'examen des spectres obtenus montre que les bandes observées dont dues à des émetteurs divers, vraisemblablement diatomiques, contenant les éléments C, F, H et éventuellement Br.









Les bandes à double tête, dégradées vers le rouge, pourraient être dues à CF^+ ou HF^-.

Celles qui sont dégradées vers le violet pourraient être attribuées à CF [(5), (6), (7)].

L'ensemble des bandes à tête unique, dont la structure rotationnelle est très nette, pourrait être attribué à un émetteur tel que HF. Dans cette hypothèse, il s'agirait vraisemblablement d'une transition ($^1\Sigma$-$^1\Sigma$) (5).

(*) Séance du 27 juin 1966.
(1) G. PANNETIER, L. MARSIGNY et M. BREMOND, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 730.
(2) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, I, Masson, Paris, 1931, p. 468.
(3) R. W. B. PEARSE et A. G. GAYDON, *The identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, Londres, 1963.
(4) R. D. VERMA, *Canad. J. Phys.*, 39, 1961, p. 1377.
(5) E. B. ANDREWS et R. F. BARROW, *Proc. Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 481.
(6) Y. KUZYAKOV et V. TATEVSKY, *Optika i Spektrosk*, 5, 1959, p. 699.
(7) D. E. MANN, H. P. BROIDA et B. E. SQUIRES, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 348.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale du C.S.U. de Tours,*
Faculté des Sciences d'Orléans,
parc de Grandmont, Tours, Indre-et-Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Caractères microfractographiques de la fragilité de revenu réversible des aciers.* Note (*) de MM. **Edmond Mencarelli** et **Henri de Leiris**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sur quatre aciers fragilisés par revenu, on retrouve les mêmes caractères microfractographiques : cassure intergranulaire, précipités lenticulaires contournés par la cassure, réseau de nervures en relation avec la sous-structure micrographique, ponctuation généralisée extrêmement fine et dense. Ce dernier caractère, apparemment spécifique de la fragilité de revenu réversible, semble en relation avec la ségrégation de l'élément fragilisant, selon la théorie de Hill et Martin.

Clairement mise en évidence par le glissement des courbes de transition de résilience vers les hautes températures ([1]), la fragilité réversible que fait apparaître dans les aciers trempés un revenu prolongé entre 400 et 500°C environ échappe en revanche aux autres méthodes classiques

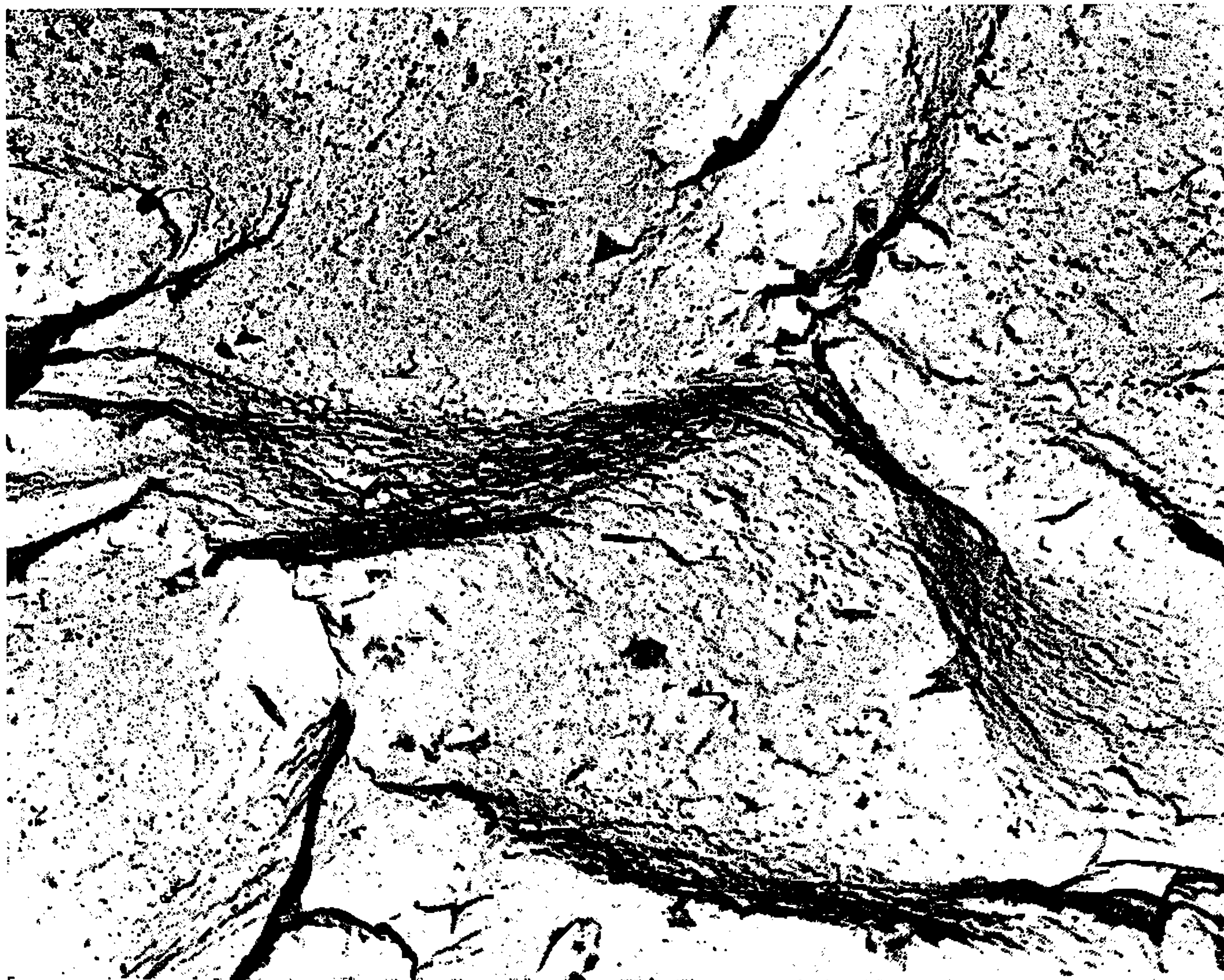


Fig. 1. — Acier 1. (G × 6 000.)

d'étude des métaux, si ce n'est jusqu'ici à l'examen micrographique après attaque à l'aide de certains réactifs à base d'acide picrique [([2]), ([3])], à la mesure du frottement interne ([4]) et à l'essai de corrosion sous tension en présence d'hydrogène ([5]).

Parmi les techniques plus récemment introduites, la microfractographie électronique a déjà été appliquée occasionnellement à l'étude des cassures d'aciers fragilisés par revenu. Ainsi, Plateau, Henry et Crussard ([6]) se sont attachés à rechercher sur trois aciers nickel-chrome, un acier au chrome

et un acier au manganèse, ayant subi divers traitements de fragilisation, l'éventuelle présence, dans les cassures intergranulaires fragiles obtenues, de striations imputables à une adsorption intergranulaire. De leur côté, Hill et Martin ([7]), sur un acier nickel-chrome et un acier nickel-chrome-molybdène, chacun additionné d'antimoine sous deux teneurs distinctes, identifient dans les joints austénitiques, suivant lesquels se produit presque exclusivement la rupture à l'état fragilisé, des précipités lenticulaires de cémentite exempte d'antimoine, que la cassure contourne tantôt d'un



Fig. 2. — Acier 2. (G × 18 500.)

côté, tantôt de l'autre; cette observation les conduit à mettre en cause une ségrégation d'antimoine vers les joints austénitiques, où elle favoriserait la précipitation de cémentite, laquelle à son tour entraînerait un enrichissement en antimoine autour des particules précipitées.

Selon cette théorie, le mécanisme de la rupture intergranulaire serait donc foncièrement le même au droit des précipités lenticulaires de cémentite et dans les intervalles entre eux. Il était indiqué de chercher à confirmer cette identité par recours à des examens sous grossissement plus fort qu'il n'est d'usage en microfractographie.

Les quatre aciers étudiés (tableau I) comprennent un acier nickel-chrome de fabrication industrielle et trois aciers élaborés en laboratoire, à savoir un acier au manganèse, un acier au chrome et un acier au chrome additionné d'antimoine.



Fig. 3. — Acier 1. (G × 40 000.)



Fig. 4. — Acier 2. (G × 25 000.)



Fig. 5. — Acier 3. (G × 18 000.)



Fig. 6. — Acier 4. (G × 23 000.)

Les observations ont été conduites par la technique non destructive de la double empreinte vernis-carbone dans sa mise en œuvre habituelle.

Les résultats obtenus confirment d'abord l'allure quasi exclusivement intergranulaire de la cassure (*fig.* 1), ainsi que l'existence de précipités lenticulaires (*fig.* 2), que cette cassure contourne d'un côté ou de l'autre. Mais ils mettent encore en évidence deux autres sortes de caractères.

TABLEAU I.

Acier.	C %.	Si %.	Mn %.	Ni %.	Cr %.	P %.	Sb %.	Austénitisation (°C).	Fragilisation.
1.......	0,30	0,17	0,35	3,25	1,65	0,014	–	850	104 h de revenu à 525°C
2.......	0,16	–	2,0	–	–	–	–	895	Refroidissement très lent après revenu à 600°C
3.......	0,17	–	–	–	3,0	0,023	–	880	Id.
4.......	0,22	0,282	0,192	0,10	1,31	0,016	0,15	875	24 h de revenu à 525°C

En premier lieu, un système de nervures peu saillantes vient subdiviser les facettes intergranulaires en plages polygonales plus ou moins allongées, dont les dimensions sont comparables à celles de la sous-structure micrographique : on peut admettre que c'est cette sous-structure qui se marque ainsi, si bien que ce caractère, bien qu'il se retrouve en fait sur les quatre aciers examinés (*fig.* 3 à 6), n'est cependant sans doute pas spécifique de la fragilité de revenu.

En revanche, sous grossissement suffisamment élevé, les cassures des quatre aciers montrent (*fig.* 3 à 6) une fine et dense ponctuation, couvrant non seulement les intervalles entre les précipités lenticulaires, mais ces précipités eux-mêmes. Disposée le plus souvent sans ordre apparent, elle ébauche cependant parfois (*fig.* 6, *à droite*) des motifs géométriques, ce qui paraît témoigner d'une relation avec les directions cristallographiques de la matrice de l'alliage.

Si l'on s'en tient à la théorie donnée de la fragilité de revenu par Hill et Martin, cette ponctuation correspondrait à la ségrégation de l'élément fragilisant vers les joints austénitiques et serait donc spécifique du phénomène.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) H. JOLIVET et G. V. VIDAL, *Rev. Mét. Mém.*, 41, 1944, p. 378 et 403.
(2) Mme S. BECHET et L. BEAUJARD, *Rev. Mét.*, 59, octobre 1955.
(3) P. A. JACQUET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 664.
(4) KADDOU-ROSENTHAL, *Trans. A.S.M.*, 52, 1960, p. 116.
(5) U. QUARANTA CABRAL, A. HACHE et A. CONSTANT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6887.
(6) J. PLATEAU, G. HENRY et C. CRUSSARD, *Iron and Steel Institute Special Report*, n° 64, 1959, p. 173-175.
(7) R. G. C. HILL et J. W. MARTIN, *Metal treatment and drop forging*, 29, n° 203, 1962, p. 301-306.

(8, *boulevard Victor, Paris*, 15e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la mise en évidence des sites de germination de la phase α lors de la cémentation en phase gazeuse du fer par le chrome.* Note (*) de MM. **Gilbert Monnier** et **Michel Papapietro**, transmise par M. Marcel Prettre.

En contrôlant la quantité de chlorure de chrome présente dans la phase gazeuse par mise en équilibre du mélange H_2 : 98 %, HCl : 2 % sur du chrome à 1050°C, les premiers instants de la cémentation du fer par le chrome sont analysés. Le changement de phase γ-α s'effectue suivant un processus de germination. Les grains α naissent aux joints de grains de la matrice γ, de préférence aux points d'intersection de trois joints de grains. Ils s'étalent ensuite jusqu'à recouvrir toute la surface.

A 1050°C la tension de vapeur du chlorure de chrome $CrCl_2$ est suffisante pour qu'en présence d'hydrogène et de chlorure d'hydrogène une réaction chimique de transport se développe à la surface d'un échantillon de fer. Différents auteurs ont étudié globalement ce phénomène [(1), (2), (3)]. Lors de la cémentation la surface métallique s'enrichit en chrome; sa structure, austénitique tant que la concentration en chrome reste inférieure à une valeur limite $C_\gamma = 12$ % en poids, devient ferritique dès que la concentration en chrome dépasse la valeur $C_\alpha = 13$ % en poids comme le montre le diagramme d'équilibre fer-chrome. En fait, de faibles quantités de carbone suffisent à repousser vers les concentrations en chrome plus élevées la valeur limite C_α : ainsi pour une concentration en carbone de 0,05 % $C_\alpha \simeq 18$ % à 1050°C (4). En contrôlant la pression partielle du chlorure de chrome nous avons mis en évidence les premiers instants de la cémentation.

Le dispositif expérimental comprend trois parties : une enceinte en forme de gazomètre qui permet la préparation et le stockage du mélange gazeux hydrogène-chlorure d'hydrogène; un four laboratoire qui contient du chrome métallique et l'échantillon de fer Armco (carbone 0,03 %) à cémenter; un système d'extraction qui permet d'arrêter instantanément l'action de la phase gazeuse et de bloquer la diffusion intermétallique.

Les échantillons de fer Armco (50×4×1 mm) sont soit polis mécaniquement, soit, pour assurer une restauration physicochimique de la surface, polis électrolytiquement et soumis dans le four de cémentation à un recuit sous hydrogène de 2 h à 1050°C.

La phase gazeuse H_2 : 98 %, HCl : 2 %, débit 2 l/h, d'abord préchauffée, puis mise en équilibre à 1050°C avec du chrome, passe ensuite sur l'échantillon de fer Armco. La réaction de transport s'effectue en premier sur la partie amont de l'échantillon puis gagne la partie aval. Après 15 mn de traitement l'échantillon est retiré de l'enceinte réactionnelle et refroidi sous argon purifié.

La surface cémentée est examinée au microscope d'abord telle quelle, puis après oxydation à l'air (500°C, 4 mn) : des films d'oxydes de différentes

couleurs et de faible épaisseur (100 à 1000 Å) se forment [5]. La composition chimique de la surface est déterminée à l'aide de la sonde de Castaing [6].

RÉSULTATS. — Les résultats ne sont pas influencés par la nature du polissage préalable.

1. *Aspect de la surface.* — Lorsqu'il vient d'être cémenté, l'échantillon présente à l'œil nu une surface lisse et brillante.

Avant oxydation l'observation au microscope de la surface révèle les joints de grains le long desquels l'attaque thermique a creusé un sillon. Sur l'extrémité aval, la plus éloignée de la charge de chrome, la surface des grains est striée. Sur l'extrémité amont elle est recouverte de figures de formes allongées que nous appellerons des plumes.

Après oxydation les grains striés sont colorés en jaune marron (*fig.* 1 et 2); puis, à mesure qu'on se déplace vers la partie amont, apparaissent des taches bleues isolées et de petites dimensions qui s'étalent à partir des joints de grains (*fig.* 3, 4, 5 et 6). Ces taches bleues sont, au moins sur l'une de leurs frontières, précédées d'un liséré jaune marron qui contraste avec les grains environnants; enfin, sur l'extrémité amont les zones bleues recouvertes de plumes grandissent pour recouvrir l'ensemble de la surface de l'échantillon (*fig.* 7 et 8).

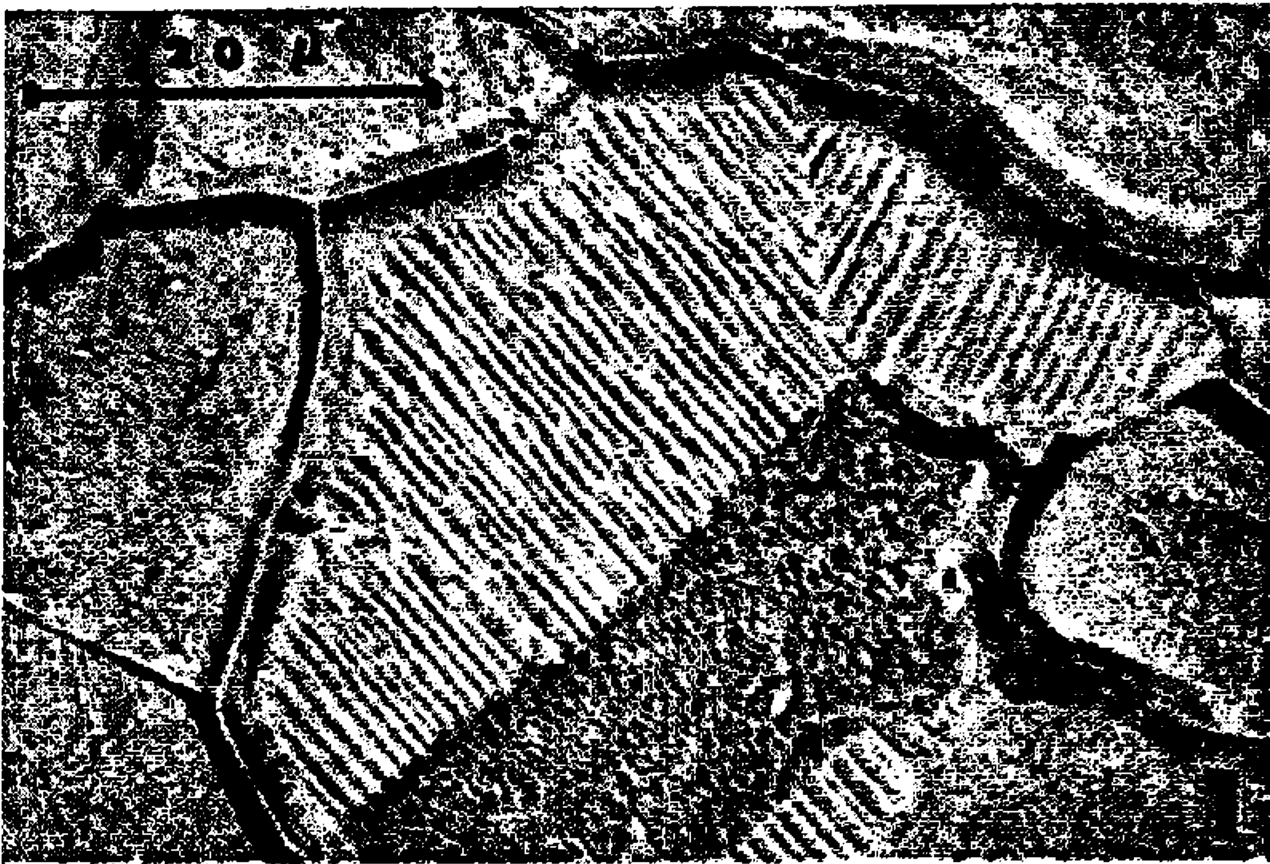
2. *Composition chimique de la surface.* — Les analyses ponctuelles portent sur 1 μ^3. Les films colorés d'oxydes qui recouvrent l'échantillon facilitent le repérage sous la sonde sans altérer, vu leur faible épaisseur, la précision des dosages. Les plages bleues, y compris leur liséré, ont une concentration en chrome égale à 13 % en poids. Aucune différence de composition n'est décelable entre une plume blanche et son environnement. Nous poursuivons actuellement la détermination de la nature de ces plumes par microdiffraction électronique. La concentration en chrome des grains jaune marron qui entourent les plages bleues est de 5 % en poids.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Lors de la cémentation, le courant gazeux parcourant la surface de l'échantillon s'appauvrit en molécules de chlorure de chrome $CrCl_2$: la teneur en chrome de la surface de l'échantillon décroît de l'amont vers l'aval. Après 15 mn de traitement et avant refroidissement trois domaines clairement différenciés apparaissent. La surface est formée :

— sur la partie aval, de grains d'un alliage γ pauvre en chrome, $Cr < C_\gamma$, dont les stries rappellent celles qui se forment à la surface du fer γ dans une atmosphère H_2, H_2O de composition convenable [7];

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1 à 8. — Germination de la phase α à la surface d'une pièce de fer Armco cémentée par le chrome à 1050°C puis oxydée à l'air à 500°C pendant 4 mn.

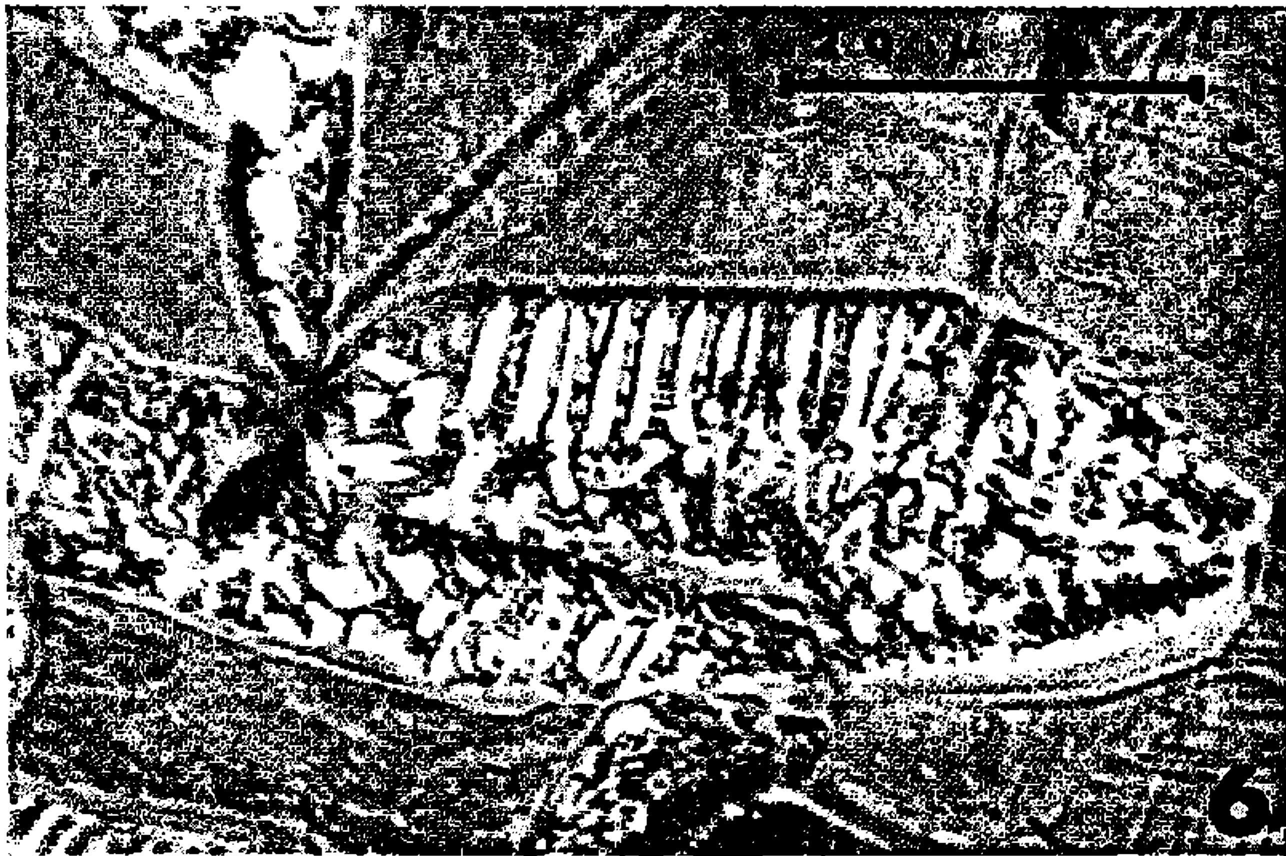

20 μ
1


20 μ
2


20 μ
3


20 μ


20 μ
5


6


20 μ
7



— sur la partie amont, de grains d'un alliage α riche en chrome $Cr > C_\alpha$;

— sur la partie centrale, de grains d'un alliage α se situant aux joints de grains d'un alliage γ : la transformation superficielle γ-α est en cours. La phase α se développe à partir de germes situés au creux des joints de grains γ, de préférence à la jonction de trois d'entre eux. La variation brutale de la mesure de la concentration en chrome entre un grain γ et le grain α voisin s'explique par deux raisons : d'une part la différence $C_\alpha - C_\gamma$ peut atteindre 6 % par suite de la présence de carbone dans le fer Armco; d'autre part les analyses portent sur un domaine d'épaisseur 1 μ environ et le coefficient d'interdiffusion du chrome en phase γ est égal au 1/100 du coefficient d'interdiffusion en phase α pour une concentration en chrome voisine de celle du changement de phase γ-α [8].

(*) Séance du 2 mai 1966.

(1) G. Becker, M. Hertel et C. Kaster, *Z. Phys. Chem.*, 117, 1936, p. 212.

(2) C. Wagner et W. Stein, *Z. Phys. Chem.*, 192, 1943, p. 129.

(3) E. A. G. Croom, *Thèse*, Cambridge, 1950.

(4) L. Colombier et J. Hochmann, *Aciers inoxydables, aciers réfractaires*, Dunod, Paris, 1965, p. 13.

(5) J. Moreau et J. Benard, *Publication I.R.S.I.D.*, A, n° 109, 1955, p. 19.

(6) Département des Matériaux, O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.

(7) J. Moreau et J. Benard, *Acta Métallurgica*, 10, 1962, p. 247.

(8) J. Heumann et H. Bohmer, *Arch. Eisenhutt.*, 31, 1960, p. 749.

(*Laboratoire de Chimie des Métaux,*
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLURGIE. — *Nouvelles préparations du magnésium de haute pureté par la méthode de la zone fondue.* Note (*) de MM. **Thierry Chaudron** et **Gilles Revel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente nous avions montré quels étaient les critères qui devaient nous guider dans le choix d'un magnésium à purifier par zone fondue ([1]). Les analyses avaient également montré que l'utilisation de nacelle en fer provoquait une pollution notable du barreau de zone fondue en cet élément. Nous avons donc cherché à utiliser des nacelles en graphite; nous avons pu éviter l'adhérence du lingot à la nacelle en donnant au graphite un état de surface particulièrement soigné. Après traitement,

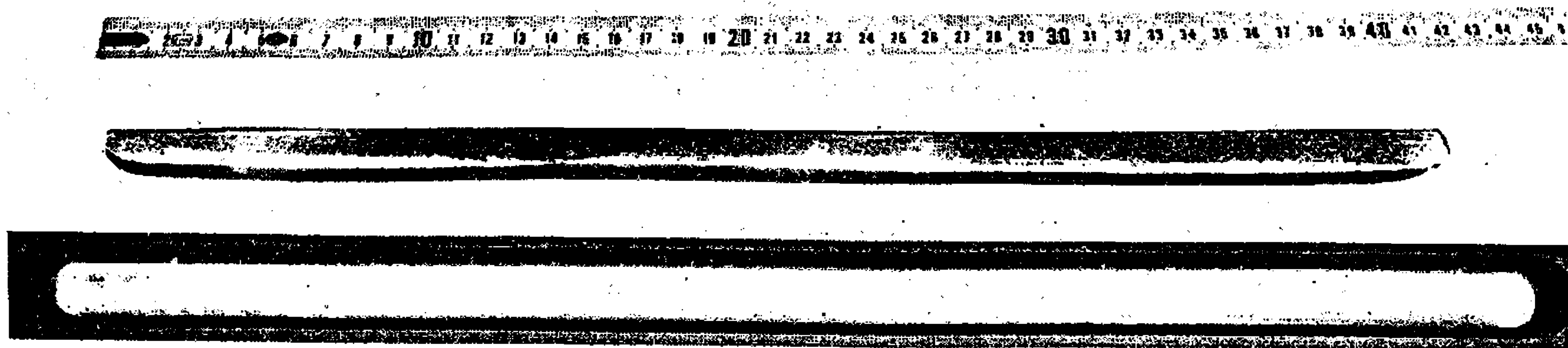


Fig. 1. — Lingot de magnésium obtenu après zone fondue dans une nacelle de graphite.

le lingot se démoule parfaitement comme le montre la figure 1. Les dosages de carbone que nous avons effectués ne mettent pas en évidence une pollution du magnésium par le carbone : la concentration en carbone est inférieure à $1 . 10^{-6}$ en poids.

Pour diminuer la perte de métal due à la sublimation du magnésium, la nacelle est introduite dans un tube de fer (*fig.* 2). Le volume au-dessus du métal dans lequel peut se répandre les vapeurs de magnésium est ainsi très limité. L'ensemble est placé dans un tube de silice fondue transparente, sous une atmosphère statique d'argon à la pression atmosphérique. Après un traitement d'une durée de 10 jours les pertes en magnésium provenant de la sublimation ne dépassent pas 1 % du poids des barreaux, ce qui est inférieur à la perte de poids provenant du décapage chimique qu'on fait subir au lingot après purification.

La zone fondue est obtenue par déplacement automatique d'un four à résistance dont la température est maintenue constante à quelques dixièmes de degré près à l'aide d'un thermocouple connecté à un régulateur de température ([2]); un réglage approprié de ce régulateur permet de fondre et de maintenir une zone liquide de longueur constante à 15 %

TABLEAU I.

Analyses effectuées le long d'un lingot de magnésium ([3]) *ayant subi* 10 *passages de zone à* 20 mm/h.

Éléments.	Tête + 1.	Tête + 10.	Tête + 20.	Tête + 30.	Tête + 40.
Cuivre	0,43	0,045	0,022	0,23	11
Cobalt	≦ 0,005	≦ 0,009	≦ 0,02	≦ 0,04	0,37
Fer	≦ 0,1	≦ 0,05	0,32	1,9	16
Chrome	0,076	0,014	0,08	0,04	0,013
Gallium	≦ 0,005	≦ 0,009	≦ 0,02	0,04	0,37
Manganèse ...	0,82	0,69	0,54	0,53	0,38
Antimoine	≦ 0,001	≦ 0,009	≦ 0,009	0,002	0,06
Zinc	0,4	≦ 0,15	2,2	32	451

TABLEAU II.

Analyses effectuées le long d'un lingot de magnésium ([3]) *ayant subi* 10 + 10 *passages à* 20 mm/h.

Éléments.	Tête + 1.	Tête + 10.	Tête + 20.	Tête + 30.	Tête + 40.
Cuivre	0,11	0,13	0,047	0,17	10
Cobalt	≦ 0,003	≦ 0,002	≦ 0,008	≦ 0,007	≦ 0,005
Fer	≦ 0,27	≦ 0,26	≦ 0,24	0,32	7,1
Chrome	0,097	0,015	0,01	≦ 0,006	0,0054
Gallium	≦ 0,02	≦ 0,005	≦ 0,02	≦ 0,012	0,073
Manganèse ...	0,72	0,6	0,44	0,43	0,2
Antimoine	≦ 0,002	≦ 0,002	≦ 0,004	≦ 0,002	0,037
Zinc	≦ 0,06	0,16	0,4	5	49

TABLEAU III.

Résistivité électrique de magnésium de différentes puretés.

	Magnésium A.	Magnésium B.	ZF 1.	ZF2.
$\rho\,\dfrac{\text{hydrogène}}{\text{ambiante}}$	0,022	0,017	0,0015	0,00184
$\rho\,\dfrac{\text{azote}}{\text{ambiante}}$	0,134	0,130	0,113	0,114
Somme des impuretés dosées exprimée en 10^{-6} en poids..	1500	500	0,5	5 à 10

Magnésium A : métal brut d'électrolyse.
Magnésium B : métal bisublimé refondu industriellement.
ZF 1 : magnésium de zone fondue prélevé sur un barreau entre 15 et 20 cm.
ZF 2 : magnésium de zone fondue prélevé sur un barreau entre 30 et 35 cm; les barreaux ont 40 cm de long.

près pendant tout le déplacement de celle-ci sans modifier le réglage. Dès lors, le contrôle à vue de la longueur de la zone fondue au cours des passages n'est plus indispensable.

Le traitement de purification a consisté d'abord en 10 passages de zone à 20 mm/h. Le tableau I rassemble les analyses effectuées le long du barreau ainsi obtenu. Nous avons dosé les éléments dont la concentration s'était

révélée prédominante par une analyse systématique du métal de départ. Les analyses du tableau I montrent que seul le zinc a une concentration supérieure à 1.10^{-6} en poids au milieu du barreau, en raison de la forte concentration de cet élément dans le métal de départ.

Pour obtenir une élimination plus complète du zinc nous avons poursuivi le traitement par 10 nouveaux passages à 20 mm/h après remplacement de la partie la plus impure du lingot par du métal déjà purifié.

Ce nouveau traitement se traduit par une élimination plus complète des impuretés présentant un coefficient de partage favorable (cuivre, fer, gallium, zinc) (tableau II).

Par ailleurs, nous avons mesuré la résistivité électrique du magnésium de différentes provenances. Les mesures ont été effectuées sur des

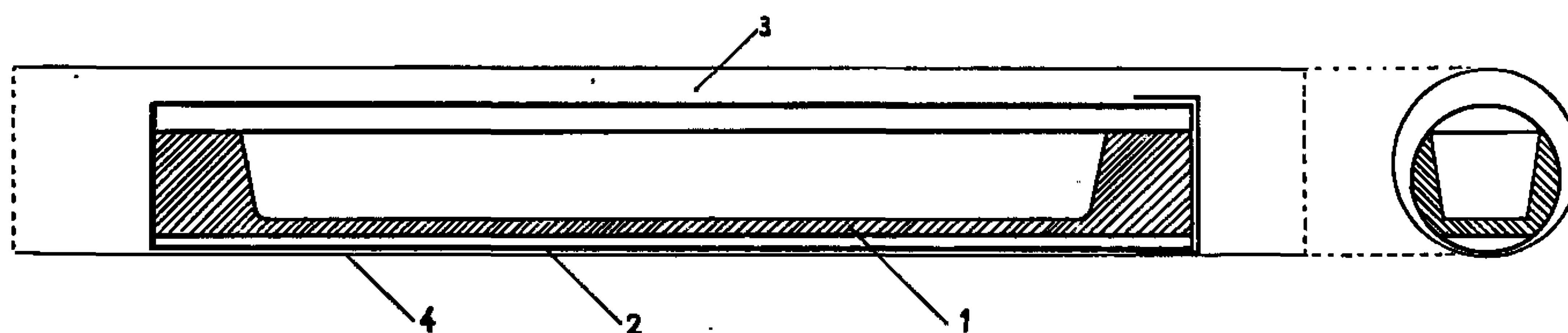


Fig. 2. — Schéma de la disposition de la nacelle.
1, nacelle de graphite; 2, tube de fer; 3, atmosphère d'argon; 4, tube de silice transparente.

éprouvettes de 1 mm de diamètre obtenues par filage et recuites 1 h à 450°C. Nous exprimons les résistivités à une température donnée par le rapport de la résistance à cette température à la résistance à la température ambiante :

$$\rho_{H} = \frac{R_{20,4^\circ K}}{R_{298^\circ K}}, \qquad \rho_{N} = \frac{R_{77^\circ K}}{R_{298^\circ K}}.$$

Les valeurs rassemblées dans le tableau III montrent que la mesure de la résistivité à la température d'ébullition de l'hydrogène liquide permet de suivre la purification du magnésium bisublimé.

(*) Séance du 27 juin 1966.

([1]) T. Chaudron et G. Revel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1957; A. Lesbats, T. Chaudron, G. Revel et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3125.

([2]) G. Revel et Ph. Albert, *Colloque sur la fusion zone et la cristallisation en colonne*, Karlsruhe, 1963, p. 181.

([3]) Ces analyses sont dues à Mme A. Lesbats et M. J.-C. Rouchaud.

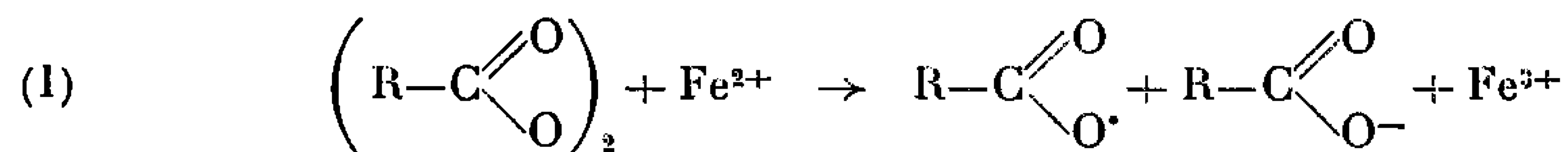
(*C. N. R. S., Centre d'études de Chimie métallurgique*
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine
et *Centre d'étude et de recherches de Chimie organique appliquée,*
7, rue Henri-Dunand, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation de monomères vinyliques par oxydoréduction amorcée par ozonide.* Note (*) de MM. **François Carrière** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

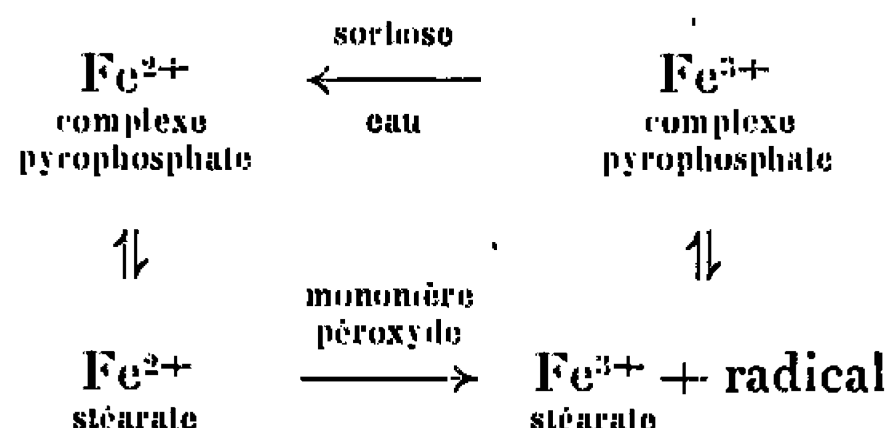
Étude de la polymérisation radicalaire par oxydoréduction de monomères vinyliques, en émulsion dans l'eau ou en solution dans des solvants organiques anhydres. L'amorceur employé est l'ozonide du (N-allyl) amino-11 undécanoate d'éthyle.

Au cours de la préparation de copolymères du type polyamide-polyvinyliques, nous avons constaté que des ozonides amorcent la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques comme l'ont décrit Lebel [1], Korshak et coll. [2]. D'autre part, il est connu que cette polymérisation peut s'effectuer en émulsion par oxydoréduction [3], en présence d'un peroxyde classique.

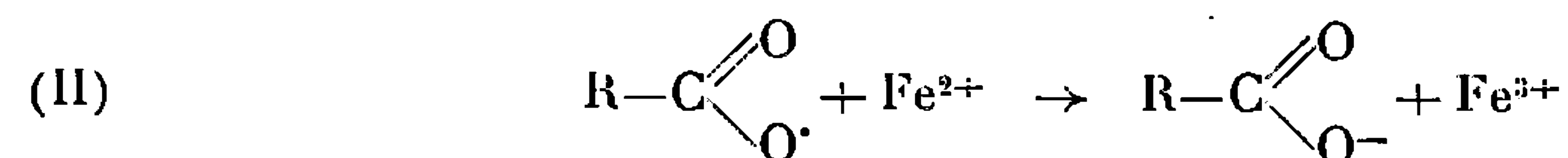
Sous l'action de métaux présentant plusieurs valences (fer, cuivre, cobalt), le peroxyde donne un radical qui amorce la réaction :



Nous avons utilisé le système oxydoréducteur suivant :



Le stéarate de sodium donne, en présence du sulfate ferreux, du stéarate ferreux qui est en partie soluble dans la couche organique. Le pyrophosphate maintient les ions Fe^{3+} sous forme d'un complexe soluble dans l'eau où ils sont réduits par le sorbose. La présence de ce sucre permet d'introduire moins de fer qu'il est nécessaire d'après la réaction (I). Un excès de fer risquerait de provoquer la réaction suivante :



Dans nos essais, l'ozonide du (N-allyl) amino-11 undécanoate d'éthyle amorce à la fois la polymérisation radicalaire et la polymérisation par oxydoréduction des monomères vinyliques. Cet ozonide est obtenu, à 0°C par action de l'ozone sur l'ester en solution dans l'acétate d'éthyle suivie de l'évaporation sous vide du solvant.

Au cours des premiers essais effectués en présence d'une quantité d'eau importante par rapport au styrolène, les rendements en polymères ont été toujours inférieurs à 1 %. En diminuant considérablement la quantité d'eau présente et en opérant sous azote à la température ambiante pendant 30 h, les rendements ont atteint 6 % comme le montre le tableau suivant :

Styrolène (ml).	Eau (ml).	Fe^{2+} (g).	Stéarate (g).	Pyro-phosphate (g).	Glucose (g).	Ozonide (g).	Rdt (%).
50	13	0,6	0,6	0,4	0,4	0,7	6
50	6	0,05	0,4	0,5	0,4	0,5	6
100	8	0,3	0,4	0,4	0,4	2	2,2
100	10	0,5	0,5	0,4	0,4	0,8	1

Il semble donc que l'eau décompose en grande partie l'ozonide. Nous avons effectué des essais de polymérisation du styrolène et de l'acrylonitrile dans des solvants organiques anhydres [(4), (5)] tels que le dioxanne distillé deux fois sur du sulfite de sodium et de l'iodure de sodium et conservé sur sodium et le diméthylformamide distillé.

Le mélange des sels — stéarate de sodium et sulfate ferreux — et de sorbose est agité pendant 1 h, sous azote à 56°,5, avec une solution de styrolène ou d'acrylonitrile dans le dioxanne sec qui dissout le polystyrolène mais laisse le polyacrylonitrile insoluble. L'acrylonitrile a été aussi polymérisé dans le diméthylformamide qui dissout le polymère. On évite ainsi la précipitation qui risque de limiter le degré de polymérisation. On ajoute ensuite l'ozonide en solution dans le solvant choisi. Les résultats obtenus sont les suivants :

Nos	ml.	Stéarate (g).	Fe^{2+} (g).	Sucre (g).	Solvant (a) (ml).	Ozonide (g).	Durée (h).	Rdt % poly-mère.	Rdt % amor-çage.
					Styrolène.				
I *s*	50	0,5	0,35	0,1	100 d	1	45	7,3	2,4
II *s*	50	0,5	0,2	0,1	100 d	1	66	13,3	3,4
III *s*	50	0,5	0,2	0,1	100 d	1	98	20	3,5
					Acrylonitrile.				
I *a*	50	0,5	0,2	0,1	100 d	1	24	9	49,4
II *a*	50	0,5	0,5	0,1	100 f	1	22	11,3	49
III *a*	50	0,5	0,3	0	100 f	0,4	23	4,2	90,5
IV *a*	50	0,5	0,1	0	100 f	0,5	22	7,5	126

(a) d, dioxanne; f, diméthylformamide.

Le polystyrolène est précipité par l'alcool éthylique 95 %, lavé plusieurs fois par HCl N/2 afin d'éliminer les sels minéraux, puis par l'alcool et séché. Le polyacrylonitrile est précipité par HCl N/2, puis séché. Les divers essais du type I *a* ont donné le même rendement global en polymère. Nous avons calculé les rendements apparents d'amorçage, c'est-à-dire le rapport du

nombre de chaînes formées au nombre de moles d'ozonide introduites. Les valeurs observées pour III *a* et IV *a* sont dues aux transferts importants provoqués par le solvant. Les calculs des rendements d'amorçage ont été effectués en utilisant les masses moléculaires obtenues par viscosimétrie dans le benzène pour le polystyrolène et dans le diméthylformamide pour le polyacrylonitrile à 25° dans les deux cas :

	Polystyrolène.			Polyacrylonitrile.			
	I *s*.	II *s*.	III *s*.	I *a*.	II *a*.	III *a*.	IV *a*.
[η]	0,345	0,41	0,53	0,29	0,336	0,22	0,225
M	42 700	55 300	80 600	2 300	2 900	1 490	1500

Le rendement d'amorçage est plus important dans le cas de l'acrylonitrile que dans celui du styrolène. La comparaison de II *a*, III *a* et IV *a* montre que le rendement en polymère varie en fonction de la quantité d'ozonide mise en jeu. Les masses moléculaires de I *a* et II *a* étant équivalentes, il est vraisemblable que la précipitation de polyacrylonitrile dans le dioxanne ne limite pas plus la masse moléculaire que les réactions de transfert dans le diméthylformamide.

Le motif amino-11 undécanoïque fixé en bout de chaîne permet de copolycondenser les polymères précédents avec l'acide amino-11-undécanoïque, dans un solvant convenable, afin d'obtenir des copolymères polyvinyliques-polyamino-11 undécanoïque.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) P. Lebel, *Thèse*, Paris, 1957; P. Lebel et Y. Landler, *J. Polym. Sc.*, 48, n° 150, 1960, p. 477.
(2) V. V. Korshak, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. R.*, 122, 1958, p. 609; V. V. Korshak, K. Mozgova et M. Shkolina, *Vysokomol Soed.*, 1, 1959, p. 1573-1579.
(3) F. T. Wall et T. J. Swoboda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 919.
(4) E. C. Britton et W. J. Lefèvre, U. S. 2.333.635 et Brit. 607.734.
(5) C. E. Schildknecht, *Vinyl and related polymers*, John Wiley and Sons, New-York, 1re édition, 1959, p. 269.

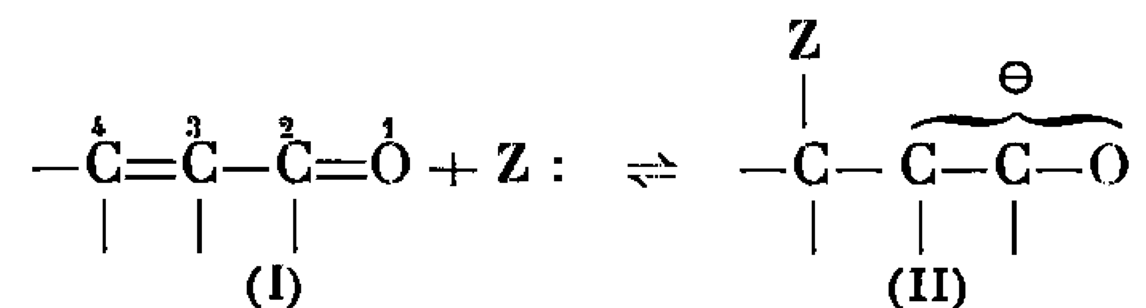
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Variation de la répartition des charges nettes des α-énals et des α-énones en fonction de la position et du nombre de substituants alcoyles.* Note (*) de MM. **Robert Luft** et **José Basso**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Le calcul des paramètres électroniques du propène-2 al et de ses dérivés mono- et polyméthylés fait apparaître une alternance du signe des charges électroniques nettes, sauf dans le cas du méthyl-2 propène-2 al et dans celui de la méthyl-2 butène-1 one-3. De ce fait, ces deux espèces moléculaires ne devraient pouvoir subir d'addition nucléophile sur la liaison éthylénique, ce que confirme l'expérience.

Dans le cadre de nos recherches sur l'addition nucléophile dans la famille des α-énones, l'un de nous [1] avait constaté l'impossibilité de fixer des alcools sur certains termes de cette série de substances. Cet échec pouvait être imputé soit simultanément à des causes stériques et à des causes électroniques, soit exclusivement à l'une ou l'autre d'entre elles.

La première étape de l'addition envisagée correspond à la fixation d'un groupement nucléophile Z : sur le carbone C_4 du squelette suivant :



Les atomes 1, 2 et 3 qui, avant la réaction étaient disposés dans un plan contenant les quatre atomes du squelette (I), gardent cette disposition dans l'ion intermédiaire formé. Il en résulte que la fixation de Z : n'est que faiblement influencée par des contingences d'ordre stérique et que les facteurs électroniques devraient essentiellement la gouverner.

Pour vérifier si l'absence de réaction, constatée dans certains cas, était bien attribuable à des phénomènes électroniques, nous avons déterminé après d'autres [(2), (3), (4)] les paramètres électroniques du propène-2 al et du butène-2 al, puis nous avons étendu cette détermination à l'ensemble des dérivés résultant de la méthylation progressive des positions laissées vacantes dans le squelette (I). Pour ce calcul, nous avons fait appel à l'approximation désignée par « méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques sans recouvrement » et nous avons utilisé pour le squelette (I) le jeu (4) d'intégrales coulombiennes α_i et d'intégrales d'échange β_{ij} suivant :

$$\alpha_1 = \alpha + 0,7\,\beta, \qquad \beta_{12} = 1,1\,\beta,$$
$$\alpha_2 = \alpha + 0,2\,\beta, \qquad \beta_{23} = 0,5\,\beta,$$
$$\alpha_3 = \alpha + 0,1\,\beta, \qquad \beta_{34} = \beta,$$
$$\alpha_4 = \alpha + 0,1\,\beta,$$

(α et β se rapportent aux intégrales coulombiennes et d'échange de l'éthylène).

Pour tenir compte de l'effet perturbateur des groupements méthyle, nous avons fait appel au procédé décrit par A. Julg et coll. [(5), (6), (7)].

Celui-ci consiste, d'une part, à adopter pour valeur de l'intégrale coulombienne correspondant aux atomes substitués la quantité $\alpha_i = \alpha + \delta_i \beta$ ($\delta_i = -0{,}1$ par méthyle porté par l'atome considéré) et, d'autre part, à modifier l'expression de l'intégrale d'échange entre les atomes i et j en multipliant sa valeur obtenue pour le propène-2 al par le facteur $1 + [(\delta_i + \delta_j)/2]\, \beta_{ij}/\beta$ (8).

Enfin, nous avons admis que les molécules étudiées étaient planes et que la géométrie du squelette n'était pas affectée de façon sensible par les substituants méthyle.

Les résultats obtenus sont résumés dans un tableau.

Molécules présentant une alternance du signe des charges nettes.	Charges nettes.				Indices de liaison π.		
	q_1.	q_2.	q_3.	q_4.	l_{12}.	l_{23}.	l_{34}.
$CH_2=CH-CH=O$:	—0,238	+0,207	—0,007	+0,038	0,943	0,243	0,969
$CH_3-CH=CH-CH=O$:	—0,246	+0,206	—0,056	+0,096	0,938	0,257	0,962
$CH_2=CH-C(CH_3)=O$:	—0,292	+0,260	—0,007	+0,039	0,929	0,243	0,969
$(CH_3)_2C=CH-CH=O$:	—0,255	+0,205	—0,110	+0,160	0,933	0,274	0,951
$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=O$:	—0,246	+0,204	—0,007	+0,049	0,938	0,258	0,964
$CH_3-CH=CH-C(CH_3)=O$:	—0,299	+0,258	—0,057	+0,098	0,924	0,258	0,962
$CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)-CH=O$:	—0,256	+0,202	—0,063	+0,117	0,932	0,276	0,955
$CH_3-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=O$:	—0,308	+0,257	—0,111	+0,162	0,919	0,275	0,952
$CH_3-CH=C(CH_3)-C(CH_3)=O$:	—0,299	+0,256	—0,009	+0,052	0,924	0,258	0,964
$(CH_3)_2C=C(CH_3)-C(CH_3)=O$:	—0,308	+0,254	—0,064	+0,118	0,918	0,277	0,955
Molécules ne présentant pas d'alternance du signe des charges nettes.							
$CH_2=C(CH_3)-CH=O$:	—0,237	+0,205	+0,042	—0,010	0,942	0,243	0,968
$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=O$:	—0,291	+0,258	+0,041	—0,008	0,929	0,243	0,968

L'examen de la valeur des charges q_4 fait apparaître de grandes variations en fonction du nombre et surtout de la position des substituants méthyle sur le propène-2 al. Du point de vue de la réactivité des molécules examinées

ici vis-à-vis des ions nucléophiles, il apparaît que l'addition ne peut être envisagée pour des raisons électroniques sur le méthyl-2 propène-2 al et la méthyl-2 butène-1 one-3 du fait de la charge nette négative q_4 de leur atome de carbone C_4.

Si l'intervention de l'effet stérique semble faible ou nulle au cours de la première étape de l'addition nucléophile sur le squelette (I), elle se manifeste, par contre, au cours de la seconde étape et est liée au volume de l'espèce électrophile E^+, comme nous le montrerons dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

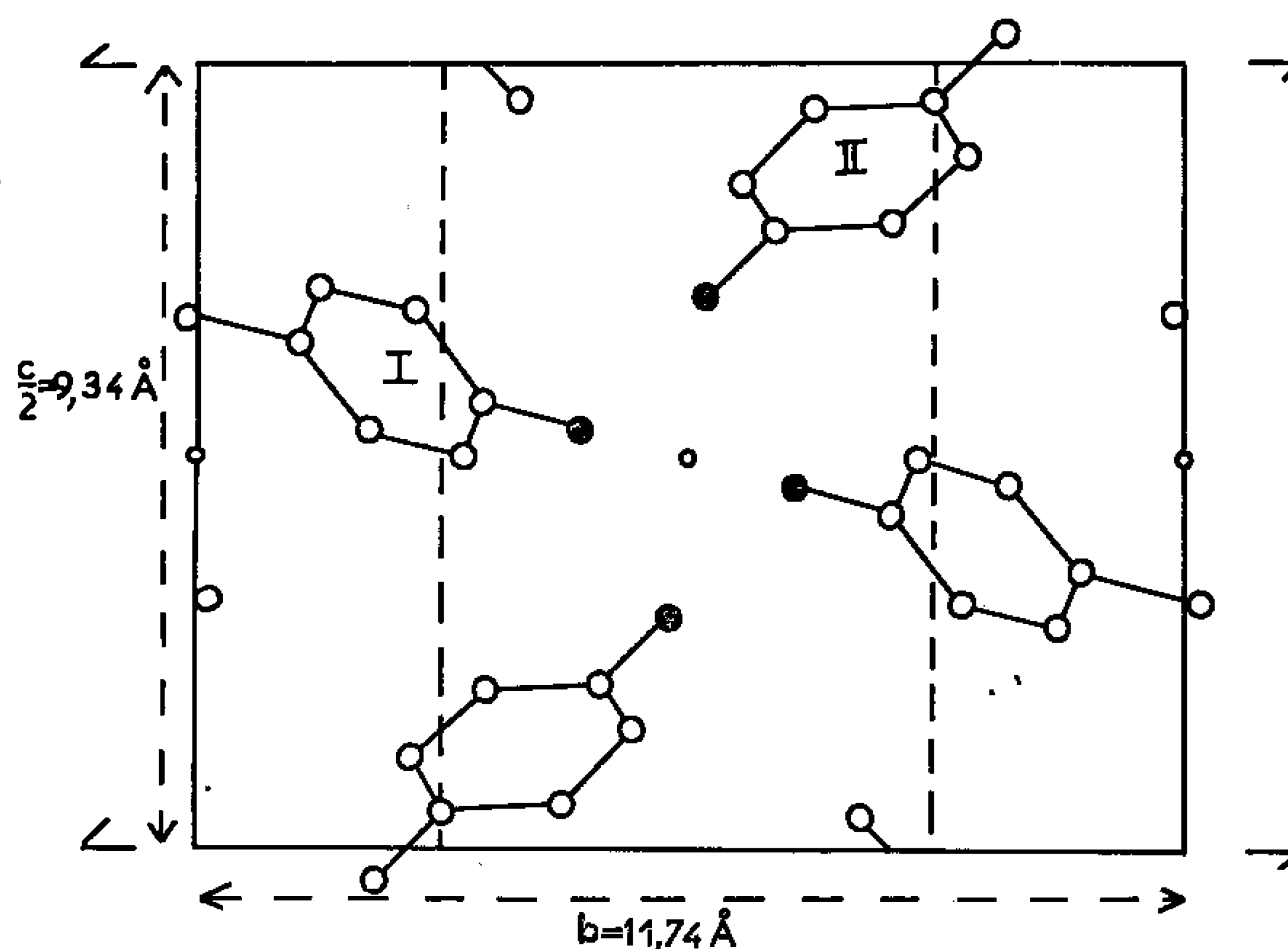
(1) J. E. Dubois et R. Luft, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 905.
(2) C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, 42, 1946, p. 106.
(3) J. F. Labarre, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579.
(4) M. Bonnet et M. Cocordaño, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1705.
(5) A. Julg, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 291.
(6) A. Julg et J. Fournon, *J. Chim. Phys.*, 57, 1961, p. 597.
(7) A. Julg et J. F. Labarre, *Comptes rendus*, 252, 1962, p. 4001.
(8) A. Julg, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p. 292.

*(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences, parc Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.)*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du paracrésol.* Note (*)
de M. **Henry Brusset** et Mmes **Hélène Gillier-Pandraud** et **Claudette Bois**, présentée par M. Paul Pascal.

La structure déterminée par utilisation de la diffraction des rayons X comporte des cycles formés de quatre molécules unies par ponts hydrogène.

Les monocristaux de paracrésol ont été obtenus par refroidissement vers 0°C d'une solution dans l'éther de pétrole. Ils se présentent sous forme d'aiguilles incolores très hygroscopiques.



Projection de la structure sur le plan yOz.

Les dimensions de la maille monoclinique sont les suivantes :

$$a = 5,72 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 11,74 \pm 0,03 \text{ Å};$$
$$c = 18,68 \pm 0,04 \text{ Å}, \quad \beta = 98°49' \pm 30'.$$

Nombre de molécules : 8.
Densité calculée : 1,15.
Densité mesurée : 1,09.
Les extinctions systématiques :
hol absent pour $l = 2n + 1$,
oko absent pour $k = 2n + 1$

caractérisent sans ambiguïté le groupe spatial $P\,2_1/c$. L'unité asymétrique comprend 2 molécules.

La projection de la fonction de Patterson effectuée parallèlement à l'axe $\vec{a}$, nous a permis de déterminer la position des centres des noyaux benzéniques. L'orientation des molécules a été obtenue par la méthode « essai et erreur ».

Molécule I.

	x.	y.	z.	B.
C_1	0,166	0,291	0,036	2,47
C_2	0,949	0,271	0,001	3,33
C_3	0,831	0,174	0,017	3,34
C_4	0,928	0,099	0,074	2,45
C_5	0,153	0,126	0,110	2,85
C_6	0,277	0,224	0,095	3,82
C_7	0,799	0,992	0,090	3,60
O_1	0,286	0,392	0,019	4,24

Molécule II.

	x.	y.	z.	B.
C_8	0,502	0,589	0,145	2,19
C_9	0,425	0,706	0,149	2,75
C_{10}	0,544	0,781	0,192	3,01
C_{11}	0,732	0,747	0,226	2,39
C_{12}	0,811	0,629	0,218	3,42
C_{13}	0,680	0,552	0,176	2,56
C_{14}	0,866	0,823	0,271	3,85
O_2	0,383	0,519	0,104	2,94

Molécule I.		*Molécule II.*	
C_1O_1	1,44 Å	C_8O_2	1,38 Å
C_1C_2	1,34 »	C_8C_9	1,44 »
C_2C_3	1,38 »	C_9C_{10}	1,42 »
C_3C_4	1,42 »	$C_{10}C_{11}$	1,39 »
C_4C_5	1,40 »	$C_{11}C_{12}$	1,45 »
C_5C_6	1,40 »	$C_{12}C_{13}$	1,47 »
C_6C_1	1,42 »	$C_{13}C_8$	1,32 »
C_4C_7	1,52 »	$C_{11}C_{14}$	1,51 »
$O_1C_1C_2$	118°	$O_2C_8C_9$	115°
$O_1C_1C_6$	118	$O_2C_8C_{13}$	122
$C_2C_1C_6$	124	$C_9C_8C_{13}$	123
$C_1C_2C_3$	119	$C_8C_9C_{10}$	116
$C_2C_3C_4$	120	$C_9C_{10}C_{11}$	123
$C_3C_4C_5$	117	$C_{10}C_{11}C_{12}$	118
$C_4C_5C_6$	123	$C_{11}C_{12}C_{13}$	118
$C_5C_6C_1$	119	$C_{12}C_{13}C_8$	121
$C_5C_4C_7$	125	$C_{12}C_{11}C_{14}$	117
$C_7C_4C_3$	121	$C_{14}C_{11}C_{10}$	125

Il ressort de la projection yOz de la structure représentée sur la figure, que 4 molécules sont groupées par liaisons hydrogène, autour de centres d'inversion.

La troisième coordonnée des atomes a été déterminée à partir de cette observation et testée par le calcul des projections généralisées.

Les coordonnées atomiques, les coefficients d'agitation thermique des atomes supposés isotropes et les coefficients de remise à l'échelle absolue

des facteurs de structure expérimentaux ont été affinés sur I. B. M. 7094 en utilisant le programme de Busing et Levy [1].

Les coordonnées atomiques exprimées en fractions de bord de maille et les coefficients d'agitation thermique ($Å^2$) des atomes sont donnés dans le tableau ci-contre pour les 2 molécules en position générale.

On en déduit les distances interatomiques et les angles de valence. L'écart-type sur les liaisons est voisin de 0,04 Å. Celui sur les angles est de l'ordre de grandeur de 2°,5.

Les molécules sont groupées par liaisons hydrogène (2,71 et 2,65 Å) mais contrairement à la plupart des composés de la famille du phénol étudiés jusqu'à maintenant, ces liaisons ne forment pas des chaînes, mais des cycles faisant intervenir quatre groupements hydroxyle, autour des centres d'inversion (1/2, 1/2, 0) et (1/2, 0, 1/2).

Cette étude structurale doit être complétée par celle de l'orthocrésol et du métacrésol. La détermination de la structure cristalline de l'orthocrésol est actuellement en cours.

(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) W. R. Busing et H. Levy, OR. X. L. S. 59-437.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la forme « basse température β » du sulfate de thallium* (I). Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Max Gaultier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le sulfate de thallium (I), Tl_2SO_4 (I), sous sa forme « basse température β » cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille déterminés à la chambre de Bragg sont les suivants ([1]) :

$$a = 7{,}821 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \qquad b = 10{,}63 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$
$$c = 5{,}934 \pm 0{,}007 \text{ Å} \qquad \text{(direction d'allongement)},$$

soit

$$V = 493{,}3 \text{ Å}^3.$$

La densité mesurée étant égale à 6,77, nous avons déterminé le nombre de groupements formulaires : $Z = 4$ et $d_{\text{théorique}} = 6{,}79_6$.

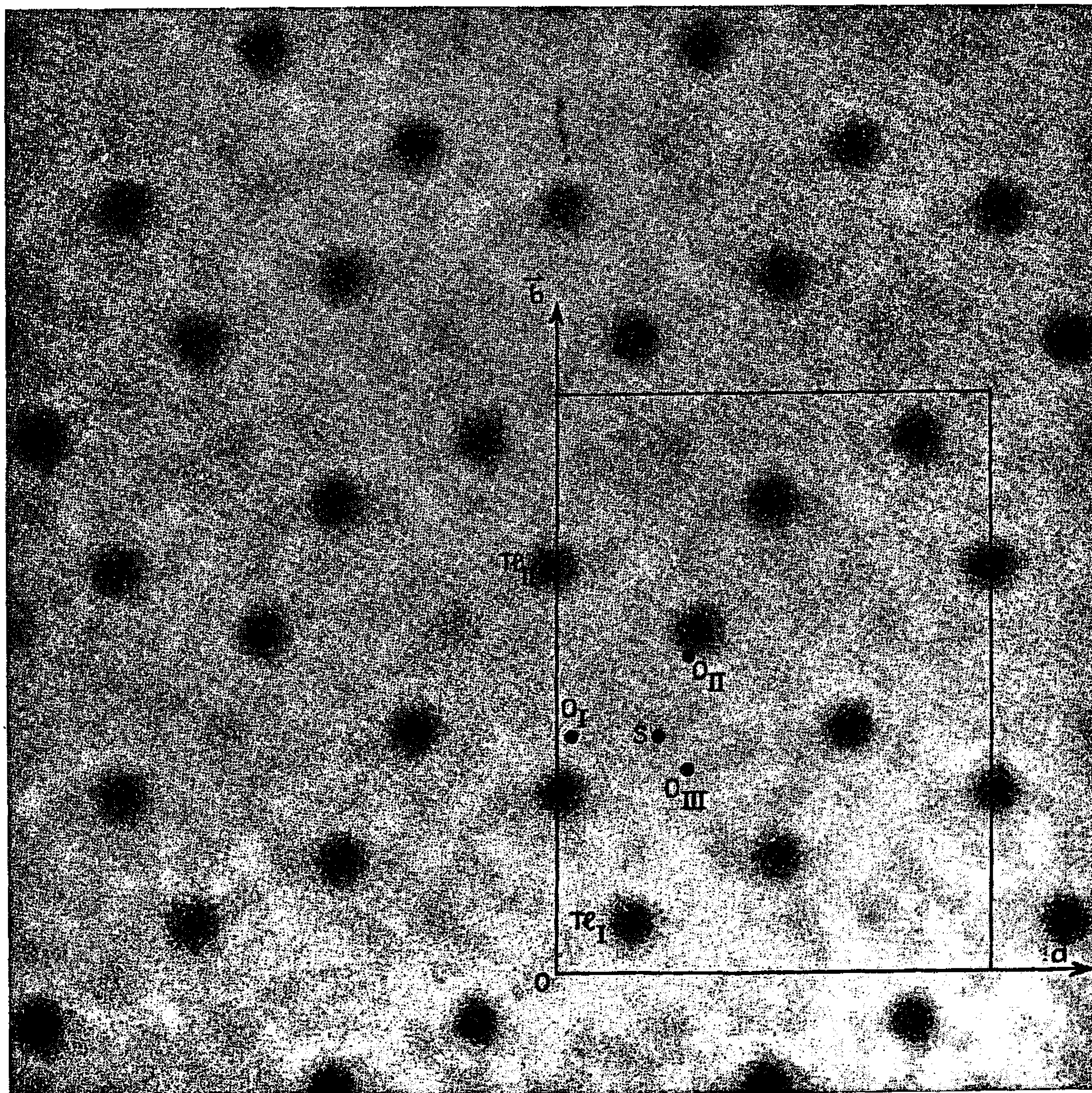


Fig. 1. — Projection de la densité électronique. ρ_{xy} suivant $\overrightarrow{Oz}$.

Les extinctions pour $h = 2n+1$ sur $h00$, $k = 2n+1$ sur $0k0$, $l = 2n+1$ sur $00l$, $h = 2n+1$ sur $h0l$ et $k+l = 2n+1$ sur $0kl$, indiquent que le groupe spatial est D_{2h}^{16} P *nam* (1).

Les intensités des taches de diffraction ont été lues au densitomètre sur films Weissemberg et corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption.

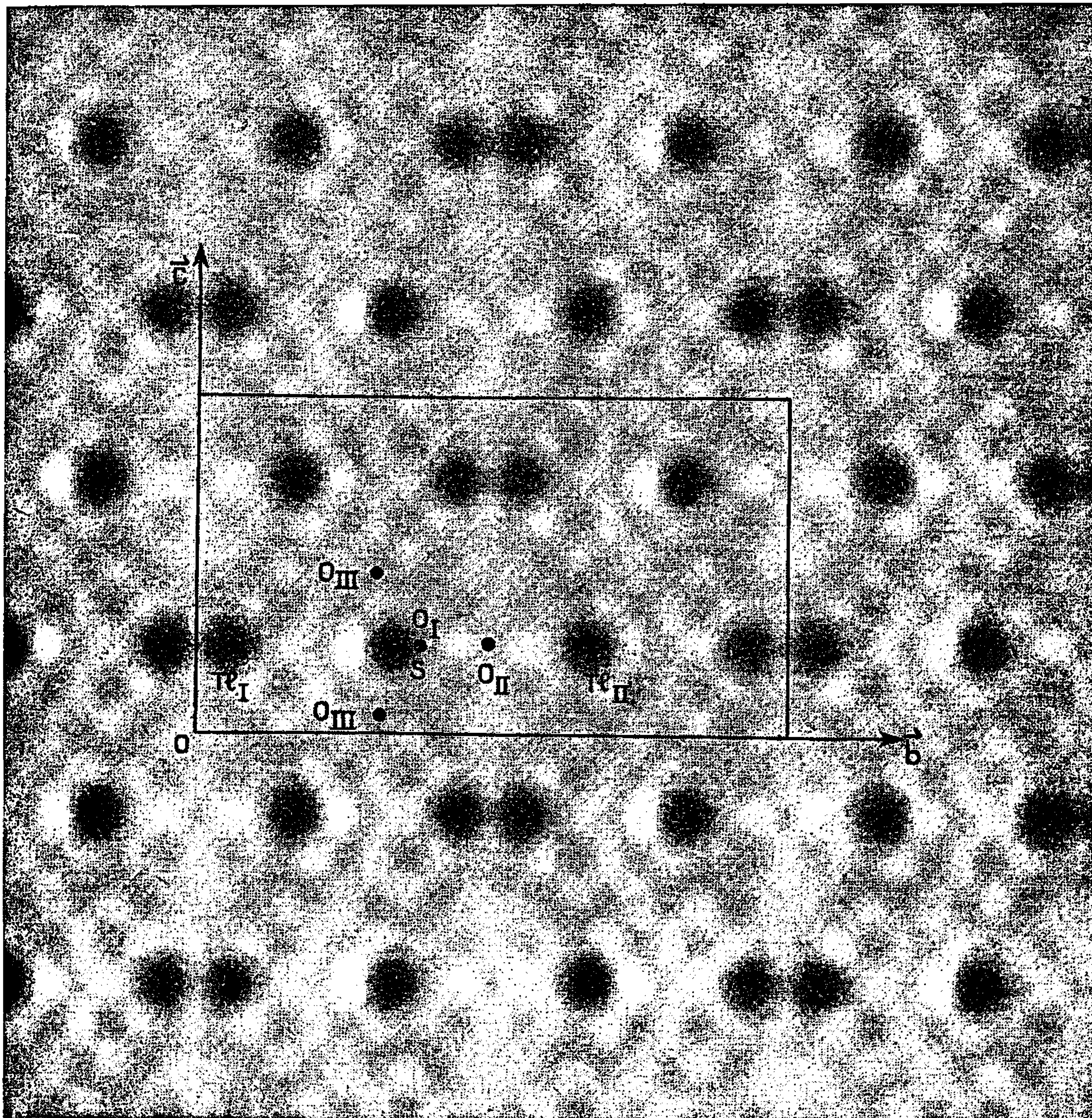


Fig. 2. — Projection de la densité électronique. ρ_{yz} suivant $\vec{Ox}$.

La structure a été déterminée par l'étude de la fonction de Patterson, projections suivant O*x*, O*y*, O*z*; projections de la densité électronique suivant O*x* et O*z*. Les développements en série de Fourier ont été effectués au moyen du photosommateur von Eller (*fig.* 1 et 2).

Les positions des atomes de thallium ont été déterminées à partir des trois projections de la fonction de Patterson; la méthode de l'atome lourd

a permis de fixer celles des atomes de soufre et d'oxygène. Le coefficient de reliabilité pour les taches $hk0$ était alors $R = 0,36$ et par itération faite sur le photosommateur von Eller R est passé à 0,23.

Après un premier cycle d'affinement tridimensionnel sur ordinateur UNIVAC 1107, portant sur 359 plans indépendants de l'espace réciproque, le coefficient de reliabilité est passé à $R = 0,26$, le coefficient d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes est de 2,5 Å² et les valeurs des coordonnées atomiques :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
Tl_I..............	0,178	0,086	0,250
Tl_{II}..............	−0,009	0,692	0,250
S................	0,250	0,416	0,250
O_I..............	0,060	0,417	0,250
O_{II}..............	0,315	0,548	0,250
O_{III}..............	0,315	0,351	0,040

Nous poursuivons l'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de ces différents atomes.

Les figures 1 et 2 représentent les projections de la densité électronique sur les plans xOy et yOz.

(*) Séance du 13 juin 1966.

(¹) G. PANNETIER et M. GAULTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 188.

(*Laboratoire de Chimie X,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e).

CRISTALLOCHIMIE. — *Synthèse d'un nouvel oxyde double de niobium et d'uranium.* Note (*) de Mme **Madeleine Gasperin**, présentée par M. Jean Wyart.

Un nouvel oxyde double de niobium et d'uranium a été obtenu en monocristaux par synthèse. C'est un corps cubique de type pyrochlore et de formule $U_{2/3}Nb_2O_7$. Relation avec le problème des bétafites.

1. Synthèse. — C'est en voulant obtenir des monocristaux de UNb_3O_{10} homologues de ceux de UTa_3O_{10} récemment décrits [1], que, la température du four électrique ayant dépassé 1400°, nous avons obtenu une phase unique, non pas hexagonale comme celle que nous attendions, mais cubique, de type pyrochlore.

Une phase de ce type avait déjà été obtenue au four à induction à partir d'un mélange d'oxydes de tantale et d'uranium de concentration atomique $U/Ta = 1/2$, mais c'était en très faible quantité et sous forme microcristalline, de sorte qu'il avait été impossible de lui attribuer une formule avec certitude [2].

Nous avions en vain tenté de la reproduire au four électrique avec des concentrations atomiques $U/Ta = 1/2$ et $U/Ta = 1/3$ en chauffant jusque 1500°.

Le composé de niobium avec $U/Nb = 1/3$, formé à partir de U_3O_8 et de Nb_2O_5 en présence d'acide borique, demande apparemment une température moins élevée que le composé de tantale et, dès 1450°, apparaît en beaux monocristaux de 0,5 à 0,6 mm.

2. Description. — Ces cristaux se présentent en plaquettes transparentes de couleur caramel, isotropes en lumière polarisée. Ils sont de forme hexagonale ou triangulaire et correspondent au développement des formes $\{110\}$ et $\{111\}$.

Les clichés de cristal tournant et de Weissenberg donnent pour arête de la maille élémentaire $a = 10{,}38$ Å et confirment le groupe $Fd\,3\,m$ attribué aux composés de type pyrochlore.

La densité, mesurée à la balance hydrostatique, donne la valeur $d = 5{,}2 \pm 0{,}1$ g/cm³ et s'accorde bien avec la formule $[U_{2/3}Nb_2O_7]_8$ pour laquelle la densité théorique est 5,4 g/cm³.

Aucune surstructure n'étant visible sur les clichés de rayons X, on doit en conclure que les 16/3 d'atome d'uranium sont répartis statistiquement dans le cristal aux positions (d) : 5/8, 5/8, 5/8; les 16 atomes de niobium étant en (c) : 1/8, 1/8, 1/8 et pour les oxygènes : $8O_I$ en (b) : 1/2, 1/2, 1/2 et $48\ O_{II}$ en (f) : x, 0, 0 (x est voisin de 0,20 dans les autres pyrochlores).

3. Conclusion. — La synthèse de ce nouvel oxyde double de niobium et d'uranium est intéressante à plusieurs titres :

1° *Au point de vue cristallographique*, c'est le premier pyrochlore uranifère obtenu par synthèse en monocristaux. Le groupe $[A_2B_2O_7]_8$ était déjà une famille très vaste, et l'on connaissait pour A les ions possibles Bi, Ag, Cd, Ca (ce dernier pouvant être en partie remplacé par Ce, Na, K dans les minéraux) et pour B : Ta, Nb, Sb.

La structure pyrochlore ([3]) se compose d'un assemblage tridimensionnel d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets dont la forme est déterminée par le paramètre x. Le septième oxygène et l'ion A occupent les places vides et ne sont pas indispensables à la stabilité du réseau d'octaèdres, à condition que toutes les charges soient neutralisées. Les pyrochlores connus $BiTa_2O_6F$ et $Ag_2Sb_2O_6$ illustrent ce point, de même que $U_{2/3}Nb_2O_7$.

2° *Au point de vue chimique*, ce corps représente un nouveau terme du système Nb-U-O. L'uranium s'y trouve à l'état hexavalent (c'est Nb_2O_5, 2/3 UO_3) dans une phase pyrochlore qui n'a pas été mise en évidence dans les études précédentes [([4]), ([5]), ([6])].

3° *Point de vue minéralogique.* — C'est celui qui semble le plus intéressant car cette synthèse est en relation avec les bétafites; en effet, ces niobotantalates métamictes, qui ont gardé leur faciès cubique à faces centrées, ont comme formule globale AB_3O_x, $n\,H_2O$ avec $A = U$, Ca, ..., $B = Nb$, Ta, Ti, ..., les deux ions principaux étant le niobium et l'uranium. Or, le fait qu'on n'ait jamais trouvé de niobate d'uranium cubique laissait subsister un doute — ou un manque de preuve — quant à leur identité cristallographique avec les pyrochlores.

La synthèse de ce composé, dans lequel le rapport des concentrations atomiques des cations est identique à celui des principaux cations constituant les bétafites, est un pas effectué dans la compréhension de ces minéraux et rend tout à fait logique leur appartenance au groupe cristallographique des pyrochlores.

Si l'on admet cette hypothèse, on comprend qu'on n'ait jamais retrouvé de bétafites cristallisées : le réseau de ces pyrochlores lacunaires et uranifères dans lequel les remplacements sont nombreux était particulièrement vulnérable aux rayons α, son instabilité étant accrue par le fait qu'il lui manque une grande partie des ions A.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) M. GASPERIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3417.
([2]) M. GASPERIN, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 9.
([3]) F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKI, *Phys. Rev. U. S. A.*, 98, 1955, p. 90.
([4]) B. K. TRUNOV, P. SIMANOV et L. M. KOVBA, *Zh. Strukt. Khim. S. S. S. R.*, 4, 1963, p. 277.
([5]) A. I. KOMKOV et M. P. BIELOPOLSKI, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 160, 1965, p. 1172.
([6]) L. M. KOVBA, E. I. SIROTKINA et B. K. TRUNOV, *J. Chim. inorg.*, 10, 1965, p. 349.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie associé au C. N. R. S.,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination des changements de phase au cours de la solidification des oxydes réfractaires fondus.* Note (*) de MM. **Roland Goton** et **Joseph Recasens**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mise au point d'un procédé de fusion d'oxydes réfractaires par chauffage inductif haute fréquence a permis de suivre par thermocouple ou par pyrométrie optique leur évolution thermique au cours de la solidification.

Au cours des études de fusion de mélanges d'oxydes appartenant aux systèmes Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2 et MgO-TiO_2, certaines zones des diagrammes d'équilibre ont dû être précisées, en particulier au voisinage du liquidus. Des méthodes d'enregistrement continu ont déjà été publiées, utilisant

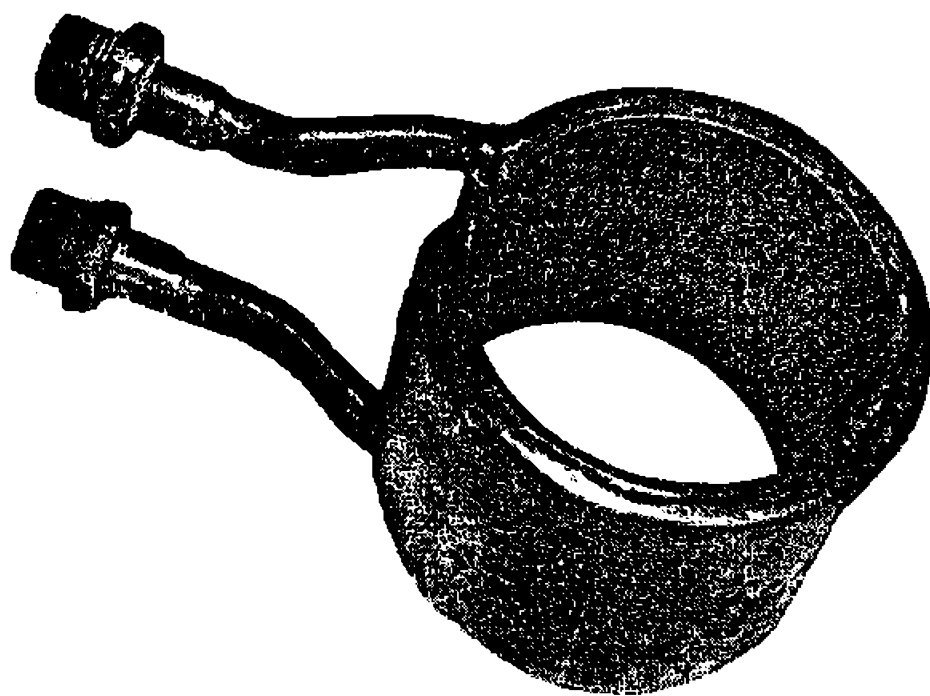


Fig. 1.

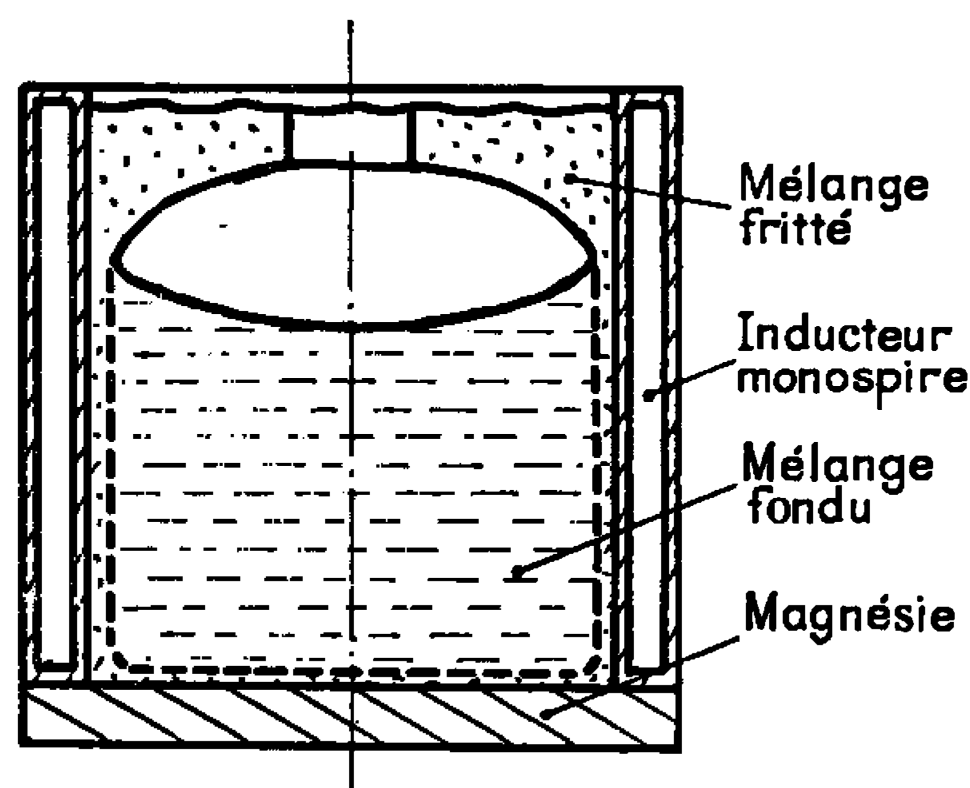


Fig. 2.

soit des thermocouples en métaux réfractaires ([1]), soit des pyromètres spécialement adaptés à ces études ([2]). La méthode maintenant proposée permet de fournir un bain sans pollution comme dans le cas du four solaire ou du four à image, mais avec l'avantage de pouvoir employer les deux techniques de mesure selon un programme de refroidissement modéré.

On sait que les oxydes réfractaires sont suffisamment conducteurs à haute température pour qu'il soit possible d'atteindre et entretenir la fusion par induction haute fréquence ([3]). Les techniques décrites à ce jour ont essentiellement trait au dispositif dit de « l'autocreuset » ([4]) qui, outre la nécessité d'une mise en forme préalable de la poudre suivie d'un préchauffage laborieux, présente un inconvénient majeur du fait des risques de fuite du liquide au travers de la carapace. S'il est connu qu'on peut fondre sans pollution des mélanges réfractaires dans un creuset métal-

lique violemment refroidi (four à autogarnissage), il est apparu que la couche d'infondu est suffisante pour assurer un isolement électrique. Dès lors, il est possible de fondre par induction haute fréquence, l'inducteur jouant en même temps le rôle de creuset. Pour un meilleur maintien de la composition on choisit un inducteur monospire cylindrique en cuivre, refroidi à l'eau (*fig.* 1) ([5]).

L'oxyde ou le mélange d'oxydes finement broyés sont introduits et tassés dans ce creuset (diamètre de l'ordre de 60 mm). Le problème du préchauffage nécessaire pour amener cette poudre à une conductibilité électrique suffisante a été résolu de la manière suivante : on utilise les propriétés électriques d'un métal associées à l'exothermicité de sa combustion. Disposé en copeaux au centre du creuset, ce métal permet d'obtenir très rapidement, par haute fréquence, un embryon liquide porté à haute température qui suffit à initier localement la fusion du mélange réfractaire. Afin d'éviter toute pollution, le métal initiateur est choisi de telle façon que son oxyde soit l'un des constituants du mélange. Des fréquences de quelques centaines de kilocycles permettent d'initier et de poursuivre la fusion de la plupart des oxydes. Le liquide s'étend rapidement dans toute la section de la bobine, seule une très mince pellicule de poudre empêche le contact avec le métal. L'inducteur est alors rempli de mélange pulvérulent. Une partie au contact avec le liquide fond très rapidement, mais il demeure au-dessus du bain, une voûte frittée qu'il est facile de percer d'un trou d'une dizaine de millimètres à l'aide d'une baguette en alumine.

On dispose ainsi d'un creuset rempli de liquide d'accès facile à partir duquel il est possible de suivre les changements de phase au refroidissement soit par couple immergé, soit par visée optique dans cette cavité se rapprochant du corps noir (*fig.* 2). C'est ainsi que les courbes de refroidissement de mélanges zircone-alumine-silice et magnésie-rutile ont été obtenues en utilisant les deux techniques d'enregistrement. Dans le cas du thermocouple, la soudure est constituée par du tungstène et du tungstène à 26 % de rhénium; le couple est plongé brutalement dans le liquide surchauffé, le courant haute fréquence étant coupé; ceci provoque un léger refroidissement du bain mais l'équilibre thermique est rapidement rétabli. Il a d'autre part été vérifié que la soudure ne subissait aucun effet d'oxydation du fait d'un film réfractaire; de plus, une croûte se forme à la surface du liquide assurant l'étanchéité vis-à-vis de l'atmosphère.

Par ce procédé, on a obtenu des courbes de refroidissement reproduites sur les figures 3 et 4 montrant les paliers eutectiques pour des mélanges Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2. Dans le cas du mélange binaire ZrO_2-Al_2O_3, on confirme le diagramme proposé par Alper ([6]). Pour les mélanges magnésie-rutile, le couple platine-platine rhodié à 10 % a été utilisé jusqu'à 1700° (*fig.* 5) et au-delà, la lunette à radiation totale. Dans ce dernier cas, on enregistre au cours du refroidissement la variation de la brillance totale. Simultanément des pointés de température sont effectués avec un pyromètre optique monochromatique et les valeurs trouvées portées sur le diagramme enregistré. La courbe présentée sur la figure 6 est extraite d'une série couvrant des mélanges de 50 à 95 % de MgO. Elles accusent toutes un changement de pente brutal à une température variant de 1960°C pour 50 % de MgO à 2 750°C pour 95 % de MgO.

L'observation permet d'attribuer ce phénomène à la formation instantanée d'une pellicule de périclase à la surface du bain, lors de la traversée du liquidus. La température correspondant à cette cassure est précisée

en affichant au pyromètre monochromatique des valeurs s'en rapprochant de plus en plus jusqu'à ce que, pour l'une d'elles, le changement de pente sur la courbe corresponde exactement à la disparition du filament. Il est, en effet, très facile de reprendre la fusion lorsque le phénomène s'est manifesté et de multiplier ainsi les mesures sur le même essai. Les points

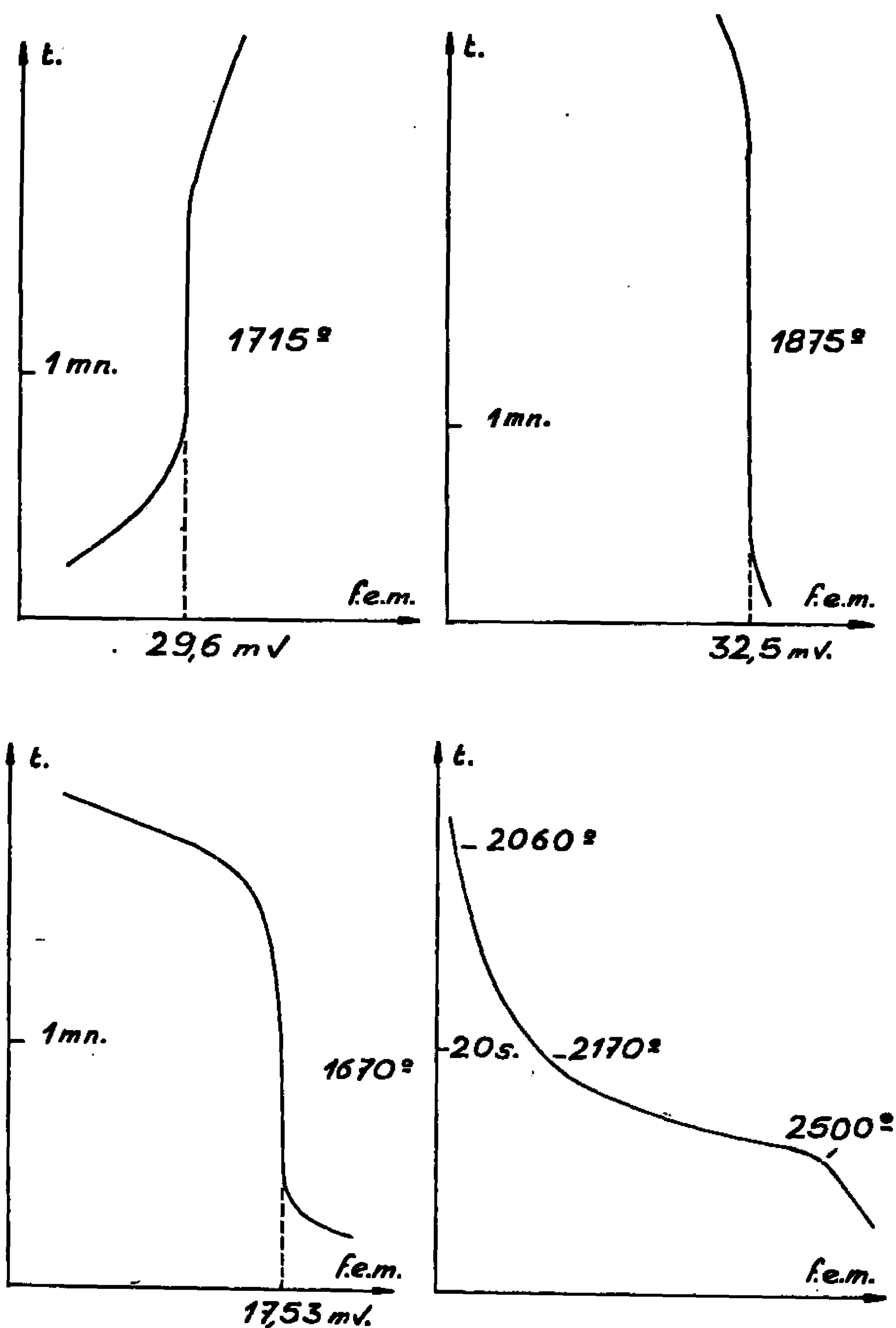


Fig. 3 à 6.

obtenus ont pu préciser le diagramme de F. Massazza et E. Sirchia ([7]) dans le domaine des fortes concentrations en MgO. L'utilisation d'un pyromètre monochromatique enregistreur doit permettre d'améliorer la précision des mesures.

En dehors de ces résultats, il est bon de remarquer que l'intérêt de la méthode de fusion signalée réside dans sa simplicité de manipulation et de mise en œuvre, dans la facilité d'accès au bain liquide, la réduction

des risques de pollution et, par sucroît, par des possibilités d'application dans des domaines d'utilisation beaucoup plus larges que celui faisant l'objet de cette Note.

(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) PHAM HUU THANH, *Thèse*, Lyon, 1965; *Colloque Haute température*, C. N. R. S., Paris, 1965.

(2) M. FOËX, *Solar Energy*, 9, nº 1, 1965.

(3) M. PEREZ Y JORBA et R. COLLONGUES, *Rev. Hautes températures*, 1, 1964, p. 21-25.

(4) B. GAYET, J. HELDER et G. KURKA, *Rev. Hautes températures*, 1, 1964, p. 153-157.

(5) A. ALPER, 3 *d Joint Meeting of N. C. S. and B. C. S.*, Bristol, 1965.

(6) F. MASSAZZA et E. SIRCHIA, *La Chimica et l'Industria X. L.*, 5, 1958, p. 376.

(7) Les dispositifs expérimentaux décrits ont fait l'objet de dépôts de brevets.

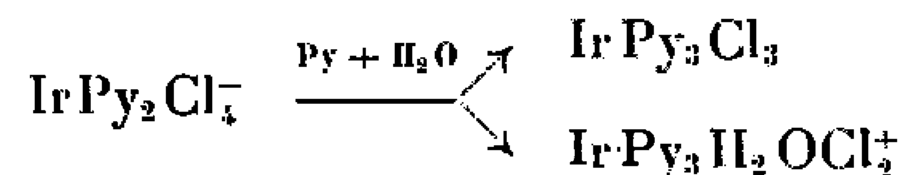
(*Laboratoire de Recherches,*
L'Électro-Réfractaire, Le Pontet, Vaucluse.)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Préparation et propriétés du chlorure de dichloroaquotripyridinoiridium* (III). Note (*) de M. **Marcel Delépine** (†) et Mlle **Fernande Larèze**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Réaction de la pyridine aqueuse avec $K[IrPy_2Cl_4]$ *trans* donnant, à côté de beaucoup de $IrPy_3Cl_3$-1.2.6, $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$. Ag_2O transforme ce corps en $[IrPy_3H_2OCl_2]OH$, déshydraté par la chaleur en $IrPy_3OHCl_2$. Par contre, NH_4OH ou la pyridine le transforment en $[IrPy_3Cl_2—OH—IrPy_3Cl_2]Cl$.

Les complexes de l'iridium contenant à la fois comme ligands une molécule d'eau, de la pyridine et du chlore, sont les suivants : $IrPyH_2OCl_4^-$, $IrPy_2H_2OCl_3$, $IrPy_3H_2OCl_2^+$ et $IrPy_4H_2OCl^{2+}$. Le premier vient d'être obtenu, sous les deux formes isomères, par hydrolyse de $IrPyCl_5^{2-}$ (1). Le second avait été préparé, sous les trois formes possibles, à partir de $IrPy_2Cl_4^-$ (2). Le dernier est inconnu. Nous décrivons maintenant le troisième, $IrPy_3H_2OCl_2^+$, qui avait été mentionné antérieurement (3).

1. Préparation de $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$. — C'est le produit le moins abondant de la pyridination en milieu aqueux, dans certaines conditions (2 h à 130°), des *trans*-tétrachlorodipyridinoiridates (III), le produit principal étant $IrPy_3Cl_3$-1.2.6. Ce dernier est le seul produit lorsque le chauffage est prolongé (3 ou 4 h) :



$$IrPy_2Cl_4^- \xrightarrow{Py + H_2O} \begin{cases} IrPy_3Cl_3 \\ IrPy_3H_2OCl_2^+ \end{cases}$$

Rappelons que, dans des conditions apparemment plus douces (vers 100°, mais plus longtemps), le produit principal contient le cation dichlorotétrapyridinoiridium (III), sous forme de $[IrPy_4Cl_2][IrPy_2Cl_4]$; le composé tripyridiné est alors le produit mineur (4).

Les sels *cis*, $KIrPy_2Cl_4$ et $PyHIrPy_2Cl_4$, chauffés avec la pyridine aqueuse, quelles que soient la température et la durée, ne donnent pratiquement que des mélanges des deux $IrPy_3Cl_3$ (contenant surtout l'isomère 1.2.6); on ne peut isoler le composé aquotripyridiné qu'en traces.

Le rendement le moins mauvais est obtenu avec $KIrPy_2Cl_4.H_2O$ *trans*.

Une partie de ce sel, une partie de pyridine et 30 parties d'eau sont chauffées 2 h à l'autoclave à 130° dans un ballon muni d'un tube effilé. Après refroidissement, on essore un précipité jaune orangé, le lave à l'eau, à l'éthanol, puis à l'éther. On l'épuise au chloroforme, qui dissout $IrPy_3Cl_3$-1.2.6 (47 %).

L'insoluble dans le chloroforme, de couleur jaune rosé, est constitué en majeure partie par un corps qu'on peut formuler $[IrPy_3H_2OCl_2][IrPy_2Cl_4]$ (30 %). En effet, celui-ci, chauffé quelques minutes à l'ébullition avec une solution aqueuse de chlorure de pyridinium, se transforme en donnant une solution jaune et un nouveau précipité constitué essentiellement de *trans*-$PyHIrPy_2Cl_4$ rouge; le traitement de ce sel par l'ammoniaque donne une solution de $NH_4IrPy_2Cl_4$, avec un léger insoluble (4 %). La solution jaune, contenant $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$, est concentrée à faible volume, filtrée pour éliminer des traces d'insoluble et concentrée à nouveau sous vide sulfurique jusqu'au début de cristal-

lisation. Puis on laisse évaporer lentement à l'air libre, à l'abri de la lumière; on obtient ainsi de gros cristaux cubiques jaune d'or (Rdt 17 %).

La concentration des eaux mères initiales ne donne, en plus du chlorure de potassium, qu'une résine visqueuse.

La mise au point de cette préparation a nécessité de nombreux essais, mais le rendement n'a pas été amélioré.

Le sel *trans*-$PyHIrPy_2Cl_4$, traité dans les mêmes conditions, donne un rendement encore inférieur. Il se forme 56 % de $IrPy_3Cl_3$ et très peu de complexe double. Le produit attendu se trouve essentiellement dans les eaux mères; par concentration, on ne peut l'en retirer qu'imprégné d'un résidu insoluble très difficile à éliminer.

2. Propriétés et dérivés de $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$:

Gros cristaux cubiques jaune foncé; soluble dans 10 parties d'eau, soluble dans l'éthanol, très peu soluble dans le chloroforme.

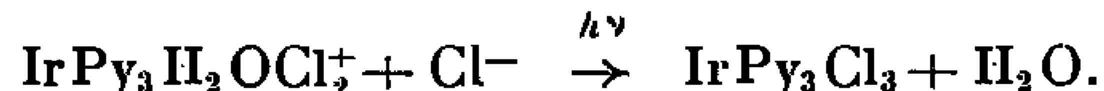
$[IrPy_3H_2OCl_2]Cl.2H_2O$: Calculé %, Ir 32,52; Cl 18,03; N 7,12; C 30,54; H 3,59; H_2O 6,11; trouvé %, Ir 32,35; Cl 17,93; N 7,13; C 30,40 et 30,55; H 3,60 et 3,65; H_2O 6,20.

Spectre ultraviolet visible (eau) : λ_{max} 252 mμ (ε 13 500) (avec amorce de structure fine); 285 (6100) (point d'inflexion); 433 (25); spectre semblable à celui de $IrPy_3Cl_3$-1.2.6 [6].

Ce complexe a une réaction acide au tournesol, mais moins marquée que celle de $IrPy_2H_2OCl_3$ [2].

a. Irradiation. — Dans la plupart des réactions déjà connues d'irradiation, en solution aqueuse, de complexes pyridinés de l'iridium, il y a substitution de Cl ou Py par H_2O [[1], [2], [6]].

Pour $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$, c'est au contraire l'anion chlorure qui se substitue à l'eau :



$$IrPy_3H_2OCl_2^+ + Cl^- \xrightarrow{h\nu} IrPy_3Cl_3 + H_2O.$$

Une solution aqueuse à 10 % environ de $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$, irradiée pendant plusieurs jours à la lumière solaire, se décolore et laisse déposer, avec un rendement très élevé, le composé $IrPy_3Cl_3$-1.2.6, identifié par sa solubilité dans le chloroforme et son spectre ultraviolet.

b. Autres sels. — L'iodure, le picrate, le sulfate et le tétrachlorodipyridinoiridate (III), beaucoup moins solubles (surtout ce dernier) que le chlorure, ont été préparés par double décomposition.

Iodure $[IrPy_3H_2OCl_2]I.H_2O$: Calculé %, Ir 28,98; H_2O 2,72; trouvé %, Ir 29,28; H_2O 2,67.

Picrate $[IrPy_3H_2OCl_2]C_6H_2(NO_2)_3O$: Calculé %, Ir 25,75; trouvé %, 25,65; cristaux en fines aiguilles arborescentes.

$[IrPy_3H_2OCl_2][IrPy_2Cl_4]$, précipité jaune rosé, identique au corps formé lors de la préparation; il régénère les corps initiaux par action de l'ammoniaque.

c. Hydroxyde $[IrPy_3H_2OCl_2]OH$. — Il est obtenu par action de l'oxyde d'argent en milieu aqueux sur $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$.

On agite ce sel avec un excès de Ag_2O; la réaction est très rapide. On essore, évapore à sec, dissout le résidu dans l'acétone, élimine par filtration les traces de Ag_2O et AgCl, évapore à nouveau, redissout dans l'eau bouillante, enfin concentre sous vide à température ordinaire. Rendement presque quantitatif. Cristaux jaunes en longs parallélogrammes disposés en éventail, parfois coupés à angle droit; soluble dans l'eau chaude, l'acétone, l'éthanol et le chloroforme.

$[IrPy_3H_2OCl_2]$ OH : Calculé %, Ir 35,90; Cl 13,24; N 7,85; C 33,66; H 3,39; trouvé %, Ir 35,77; Cl 13,04; N 8,11; C 34,06; H 3,40.

Il possède une réaction nettement alcaline au tournesol et ne donne pas de précipité avec le nitrate d'argent. L'acide chlorhydrique régénère le chlorure initial.

Il y a déshydratation par chauffage à 180° pendant plusieurs heures. Le produit obtenu, $IrPy_3OHCl_2$, s'hydrate à l'air; il est isomère d'un corps déjà décrit ([6]).

Corps microcristallin jaune verdâtre, de solubilité voisine de celle du corps générateur; sa réaction est très peu alcaline au tournesol. Il régénère également le chlorure $[IrPy_3H_2OCl_2)$ Cl par l'acide chlorhydrique.

$IrPy_3OHCl_2.2H_2O$: Calculé %, Ir 34,73; Cl 12,82; N 7,60; C 32,56; H 3,64; H_2O 6,51; trouvé %, Ir 34,62; Cl 13,0; N 7,82; C 33,18; H 3,59; H_2O 6,46.

d. Pyridination. — La transformation de $IrPy_3H_2OCl_2^+$ en $IrPy_4Cl_2^+$ a pu être réalisée dans des conditions voisines de celles de la préparation de $IrPy_3H_2OCl_2^+$. La différence de comportement tient à l'absence d'ion $IrPy_2Cl_4^-$, qui ne peut former un précipité, peu réactif dans ces conditions, de $[IrPy_3H_2OCl_2]$ $[IrPy_2Cl_4]$.

La réaction se produit par chauffage, pendant 3 h, avec de la pyridine à 10 %; on isole $[IrPy_4Cl_2]$ Cl *trans*, identifiable par sa forme cristalline en larges lamelles nacrées jaune clair et par sa précipitation avec l'acide nitrique.

e. Réactions avec la pyridine et l'ammoniaque. — La pyridine en solution aqueuse, vers 100°, ou bien l'ammoniaque à température ordinaire, transforment l'ion $IrPy_3H_2OCl_2^+$ en un complexe de type différent, auquel nous attribuons la structure $[IrPy_3Cl_2\text{-}OH\text{-}IrPy_3Cl_2]^+$ pour diverses raisons indiquées ci-dessous.

On chauffe pendant 2 h, au bain-marie bouillant, une partie de $[IrPy_3H_2OCl_2]$ Cl, une partie de pyridine, 20 parties d'eau et 15 parties d'éthanol. On élimine par filtration des traces d'insoluble ($IrPy_3Cl_3$), évapore à sec, redissout dans l'eau bouillante et concentre à petit volume; Rdt 70 %.

La réaction est plus facile avec l'ammoniaque : une solution aqueuse de $[IrPy_3H_2OCl_2]$ Cl, additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, donne un précipité qui se redissout dans un excès; après concentration à très petit volume, on obtient un rendement comparable au précédent.

Fines lames rectangulaires très minces, coupées obliquement ou à angle droit, soluble dans l'eau bouillante, dans l'éthanol (beaucoup plus à chaud), très peu soluble dans le chloroforme et l'acétone.

$[IrPy_3Cl_2\text{—}OH\text{—}IrPy_3Cl_2]$ Cl.5 H_2O : Calculé %, Ir 33,63; Cl 15,51; N 7,35; C 31,52; H 3,61; H_2O 7,88; anion chlorure 3,10. Trouvé % (Sel obtenu avec la pyridine) : Ir 33,40; Cl 15,08; N 7,49; C 30,82; H 3,73; H_2O 8,05. (Sel obtenu avec l'ammoniaque) : Ir 33,33; Cl 15,38; N 7,64; C 31,64; H 3,59; H_2O 7,67; anion chlorure 3,17 %.

Son spectre ultraviolet est presque identique à celui de $[IrPy_3H_2OCl_2]$ Cl. Il se déshydrate à 100° et se réhydrate à l'air. Il a une réaction peu alcaline au tournesol.

Il régénère $[IrPy_3H_2OCl_2]$ OH par action de Ag_2O, et $[IrPy_3H_2OCl_2]$ Cl par action de HCl; les deux corps ont été identifiés facilement par leurs formes cristallines. Par chauffage à 180°, pendant plusieurs heures, il se transforme en un corps vert jaunâtre, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'eau et les autres solvants.

On ne peut obtenir le complexe $[(IrPy_3Cl_2)_2OH]Cl$ par réaction de $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$ et $[IrPy_3H_2OCl_2]OH$: on retrouve les corps initiaux. Par contre, $IrPy_3OHCl_2$ et $[IrPy_3H_2OCl_2]Cl$ se combinent à température ordinaire avec formation de $[(IrPy_3Cl_2)_2OH]Cl$, identifié par sa forme cristalline caractéristique.

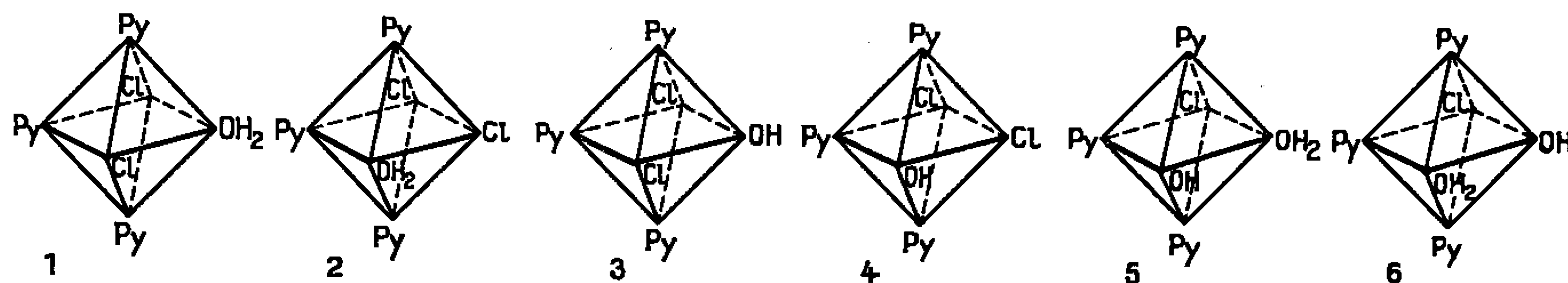
3. On a mentionné plus haut que $IrPy_3OHCl_2$, obtenu par chauffage de $[IrPy_3H_2OCl_2]OH$, était isomère d'un corps formé par déshydratation de $[IrPy_3H_2OOHCl]Cl$ (6).

Cette ancienne substance a été préparée à nouveau et purifiée de la même manière que son isomère : dissolution dans le chloroforme, filtration, évaporation, redissolution dans l'éthanol absolu, filtration et évaporation; corps vert jaunâtre très peu soluble dans l'eau chaude. Il donne un monohydrate à l'air.

$IrPy_3OHCl_2.H_2O$: Calculé %, Ir 35,90; Cl 13,25; N 7,85; C 33,66; H 3,39; H_2O 3,37; trouvé %, Ir 35,60; Cl 13,64; N 7,75; C 33,85; H 3,39; H_2O 3,44.

Le produit ainsi purifié ne semble pas se transformer sous l'influence du chlorure de thionyle, contrairement à l'observation antérieure (6); il en est de même de son isomère. A ce propos, $IrPy_3Cl_3$-1.2.6 se dissout dans $SOCl_2$, avec coloration rouge, mais est retrouvé par évaporation.

4. STRUCTURES. — *a.* A partir de l'ion *trans*-$IrPy_2Cl_4^-$, la substitution de deux chlores par H_2O et Py peut conduire aux deux structures possibles 1 et 2, si l'on suppose que les autres ligands restent en place. A partir de ces structures, on peut expliquer le passage à $IrPy_3Cl_3$-1.2.6 par substitution de H_2O par Cl, toujours sans changement des autres ligands. On en déduit aussi que $IrPy_3OHCl_2$ peut avoir l'une des structures 3 et 4.



b. De manière analogue, et en faisant les mêmes hypothèses, l'une des formules 5 et 6 correspondrait alors à $IrPy_3H_2OOHCl^+$, provenant de *trans*-$IrPy_4Cl_2^+$ (6). On voit que $IrPy_3OHCl_2$, qui en dérive par remplacement de H_2O par Cl (6), devrait aussi posséder l'une des formules 3 et 4.

(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) M. DELÉPINE (†) et Mlle F. LARÈZE, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 822.
(2) M. DELÉPINE, *Ann. Chim.*, [11], 4, 1935, p. 271; *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 27.
(3) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1156.
(4) M. DELÉPINE et Mlle F. LARÈZE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3912.
(5) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 151.
(6) Mlle F. LARÈZE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2438.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones,*
Collège de France, 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris,* 5e.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Orientation dans les réactions d'aroylation de Friedel et Crafts des fluorobromobenzènes.* Note (*) de M. **Bui-Khac-Diep**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Dans les réactions de Friedel et Crafts des chlorures d'acides aromatiques sur les *o-* et *m*-fluorobromobenzènes, la substitution a lieu en position *para* par rapport à l'atome du fluor, tandis que dans le cas du *p*-fluorobromobenzène, la réaction a lieu en *ortho* par rapport au brome.

Nous avons déjà montré ([1]) que l'influence orientante du fluor et du brome des fluorobromobenzènes est différente dans la réaction de Friedel et Crafts avec le chlorure d'acétyle (en présence de chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone) suivant qu'on a affaire aux dérivés ortho- et métafluorobromés, d'une part, et parafluorobromés, d'autre part.

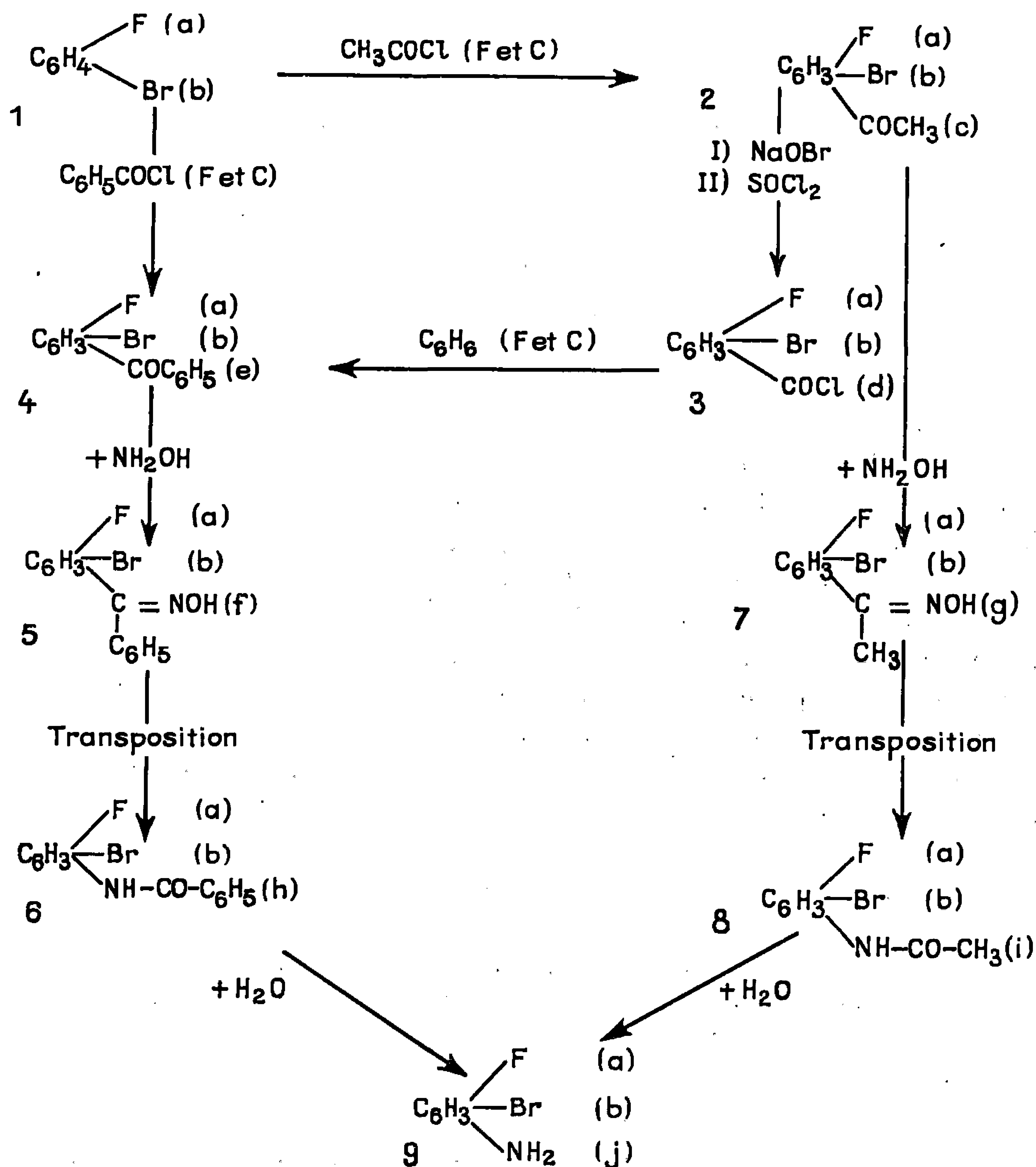
Ainsi, avec l'*o-* et le *m*-fluorobromobenzènes, 1 A et 1 B, c'est le fluor qui possède l'effet directeur prépondérant en para dans cette substitution électrophile puisque les deux réactifs fournissent respectivement le fluoro-1 bromo-2 acétyl-4 benzène, 2 A, et le fluoro-1 bromo-3 acétyl-4 benzène, 2 B. Dans le cas du *p*-fluorobromobenzène, 1 C, en revanche, c'est le brome qui gouverne la substitution (en ortho) en donnant le fluoro-1 bromo-4 acétyl-3 benzène, 2 C [([2]), ([3])].

On sait, par ailleurs, que, dans certains cas, les chlorures d'acides aromatiques, tels que le chlorure de benzoyle, ont un comportement qui diffère de celui des chlorures d'acides aliphatiques en ce qui concerne le site de la substitution. Il était donc nécessaire de rechercher si, dans le cas des fluorobromobenzènes, la benzoylation avait lieu aux mêmes positions que l'acétylation.

Le but de cette Note est de montrer que dans la benzoylation des *o-*, *m-* et *p*-fluorobromobenzènes, en présence de chlorure d'aluminium, au sein du sulfure de carbone, les résultats sont les mêmes que dans le cas de l'acétylation.

La voie suivie est identique dans les trois cas. Elle consiste à préparer les dihalogénobenzoylbenzènes par deux méthodes différentes et à comparer les structures des produits obtenus.

Ainsi, la benzoylation des *o-*, *m-*, *p*-fluorobromobenzènes, 1 A, 1 B et 1 C, conduit principalement aux benzoylbenzènes, 4 A, 4 B et 4 C. Leurs structures ont été déterminées par comparaison avec les produits de la réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et les chlorures, 3 A, 3 B et 3 C, des acides benzoïques dihalogénés. Ces derniers proviennent de l'oxydation par l'hypobromite de sodium des dihalogénoacétylbenzènes correspondants, 2 A, 2 B et 2 C, corps de structures bien établies, déjà connus ([1]).



A. Série *o*-fluorobromobenzène : $a = 1$; $b = 2$; $c, d, e, f, g, h, i, j = 4$.

B. Série *m*-fluorobromobenzène : $a = 1$; $b = 3$; $c, d, e, f, g, h, i, j = 4$.

C. Série *p*-fluorobromobenzène : $a = 1$; $b = 4$; $c, d, e, f, g, h, i, j = 3$.

Une confirmation supplémentaire des structures de ces dihalogéno-benzoylbenzènes est obtenue par la transposition de Beckmann effectuée sur leurs oximes, 5 A, 5 B et 5 C. conduisant ainsi aux benzoylamino-dihalogénobenzènes, 6 A, 6 B et 6 C, lesquels, hydrolysés, fournissent les fluorobromoaminobenzènes, 9, corps également déjà préparés par nous-mêmes [1] par dégradation des oximes, 7 A, 7 B et 7 C, des fluorobromo-acétylbenzènes, 2 A, 2 B et 2 C.

De cette manière, nous avons préparé les composés suivants :

Série o-fluorobromobenzène :

4 A. Fluoro-1 bromo-2 benzoyl-4 benzène, $C_{13}H_8BrFO$, F_{inst} 72°, préparé par benzoylation de l'*o*-fluorobromobenzène (dans le sulfure de carbone, en présence de chlorure d'aluminium). Ce corps est aussi obtenu à partir du chlorure de l'acide benzoïque dihalogéné correspondant et du benzène.

5 A. Oxime du fluoro-1 bromo-2 benzoyl-4 benzène, $C_{13}H_9BrFNO$, F_{inst} 119°, réalisée avec le chlorhydrate d'hydroxylamine.

6 A. Fluoro-1 bromo-2 benzoylamino-4 benzène, $C_{13}H_9BrFNO$, F_{inst} 131°, obtenu par transposition de Beckmann (au moyen de pentachlorure de phosphore dans l'éther anhydre) de l'oxime correspondante.

9 A. Fluoro-1 bromo-2 amino-4 benzène, C_6H_5BrFN, F_{inst} 37°, provenant de l'hydrolyse (acide chlorhydrique dans l'éthanol) du fluoro-1 bromo-2 benzoylamino-4 benzène.

Série m-fluorobromobenzène :

4 B. Fluoro-1 bromo-3 benzoyl-4 benzène, $C_{13}H_8BrFO$, F_{inst} 45°, produit de la réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et le chlorure de l'acide benzoïque dihalogéné correspondant, et par benzoylation du *m*-fluorobromobenzène par le chlorure de benzoyle au sein du sulfure de carbone.

5 B. Oxime du fluoro-1 bromo-3 benzoyl-4 benzène, $C_{13}H_9BrFNO$, F_{inst} 121°, préparée à partir du chlorhydrate d'hydroxylamine.

6 B. Fluoro-1 bromo-3 benzoylamino-4 benzène, $C_{13}H_9BrFNO$, F_{inst} 126° produit obtenu par transposition de Beckmann de l'oxime du fluoro-1 bromo-3 benzoyl-4 benzène (pentachlorure de phosphore dans l'éther anhydre).

9 B. Fluoro-1 bromo-3 amino-4 benzène, C_6H_5BrFN, F_{inst} 41°, produit de l'hydrolyse du fluoro-1 bromo-3 benzoylamino-4 benzène (acide chlorhydrique dans l'alcool).

Série p-fluorobromobenzène :

4 C. Fluoro-1 bromo-4 benzoyl-3 benzène, $C_{13}H_8BrFO$, F_{inst} 118°, obtenu par benzoylation du *p*-fluorobromobenzène dans le sulfure de carbone, ainsi que par condensation de l'acide fluorobromobenzoïque correspondant avec le benzène.

5 C. Oxime du fluoro-1 bromo-4 benzoyl-3 benzène, $C_{13}H_9BrFNO$, F_{inst} 126°, obtenue à partir du chlorhydrate d'hydroxylamine.

6 C. Fluoro-1 bromo-4 benzoylamino-3 benzène, $C_{13}H_9BrFNO$, F_{inst} 134°, préparée par transposition de Beckmann de l'oxime correspondante.

9 C. Fluoro-1 bromo-4 amino-3 benzène, C_6H_5BrFN, $É_{23}$ 154°, n_D^{19} 1,5852, produit de l'hydrolyse (acide chlorhydrique dans l'alcool) du fluoro-1 bromo-4 benzoylamino-3 benzène.

Ce travail nous permet de confirmer que dans les réactions d'acylation de Friedel et Crafts, les trois fluorobromobenzènes se comportent exactement comme les trois chlorobromobenzènes ([4]), la substitution, en ce qui concerne les isomères ortho et méta, ayant lieu en para par rapport à l'halogène dont l'électronégativité est la plus élevée, tandis que c'est l'inverse dans le cas des dérivés para.

Enfin, nous avons constaté qu'au cours de la benzoylation du *p*-fluorobromobenzène, il n'y a pas eu de changement de position de l'atome de brome sous l'action du chlorure d'aluminium à chaud, comme cela a été indiqué dans l'acétylation du *p*-dibromobenzène.

(*) Séance du 20 juin 1966.

([1]) N. N. Quang, Bui-Khac-Diep et N. N. Buu-Hoï, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 9-10, septembre-octobre 1964.

([2]) Bui-Khac-Diep et N. P. Buu-Hoï, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2784.

([3]) E. D. Bergmann et S. Berkovic, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 918.

([4]) N. T. Cam-Van, Bui-Khac-Diep et N. P. Buu-Hoï, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2195-2199.

(*Laboratoire de Chimie industrielle, Conservatoire national des Arts et Métiers,* 292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La réaction de Réformatsky en série ferroeénique.* Note (*) de MM. **Alain Dormond** et **Jean Décombe**, présentée par M. Georges Champetier.

Le bromacétate d'éthyle et le bromo-2 propionate d'éthyle réagissent en présence de zinc sur les dérivés cétoniques du ferrocène en donnant des esters-alcools qui sont généralement déshydratables. L'hydrogénation et la saponification de ces esters éthyléniques conduit à de nouveaux produits de substitution du ferrocène, lesquels sont cyclisables en dérivés homoannulaires. L'un d'eux a donné un composé homo-hétéroannulaire qui est le premier de ce type.

Dans une précédente publication ([1]) nous avons déjà exposé les premiers résultats obtenus en appliquant la réaction de Réformatsky à l'acétylferrocène, à la ferrocéno-2.3 cyclohexène-2 one-1, à l'acide *o*-ferrocénoylbenzoïque et à l'(α-céto-triméthylène)-1.1′ ferrocène. Ces réactions ont été généralisées et appliquées à d'autres dérivés cétoniques du ferrocène. Nous avons obtenu les résultats suivants.

1. Le (β-ferrocyl α-céto-triméthylène)-1.1′ ferrocène ([2]) réagit dans le toluène bouillant en présence de zinc et d'un grand excès de bromacétate d'éthyle pour donner l'ester éthylique de l'acide ferrocéno-1.1′ triméthylène α-hydroxy β-ferrocyl α-acétique (I). Cristaux jaunes (éther de pétrole); F 210°, Rdt 40 %.

Dosage de fer. — $C_{28}H_{30}O_3Fe_2$, calculé %, Fe 21,29; trouvé %, Fe 21,33.

Ce composé n'a pu être déshydraté, mais traité par la potasse alcoolique durant 24 h, il se saponifie en acide (II). Cristaux jaune pâle (benzène-hexane); F 255°, Rdt 57 %.

Dosage de fer. — $C_{26}H_{26}O_3Fe_2$, calculé %, Fe 22,49; trouvé %, Fe 22,27.

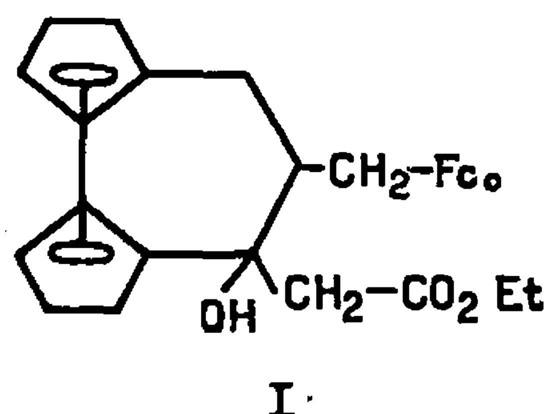
Cet acide-alcool n'a pas pu être déshydraté, ni cyclisé, en raison vraisemblablement d'un fort empêchement stérique.

2. Dans les mêmes conditions le ferrocénoylpropionate d'éthyle réagit sur le bromacétate d'éthyle en donnant directement un mélange de diester et d'acide-ester éthyléniques qui, par saponification, conduit au diacide : ferrocényl-3 hexène-2 dioïque (III). Cristaux rouge très intense (alcool-eau); F 184°, Rdt 62 %.

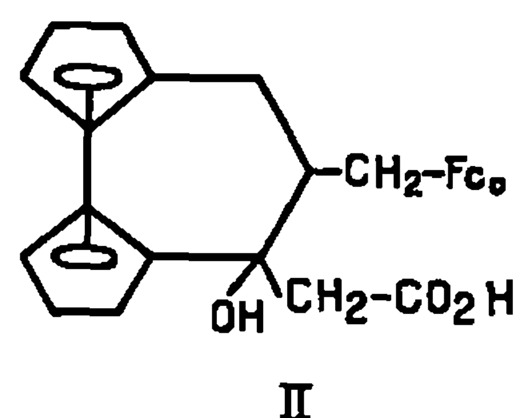
Analyse. — $C_{16}H_{16}O_4Fe$, calculé %, H 4,88; C 58,53; Fe 17,07; trouvé %, H 5,12; C 58,59; Fe 16,95.

Si au lieu de saponifier directement le mélange initialement obtenu, on l'épuise par une solution de carbonate de soude à 5 %, on isole un acide-ester sous forme d'aiguilles rouges (alcool-eau); F 122°, Rdt 51 %.

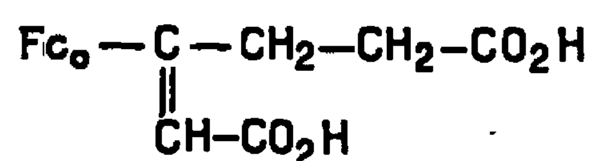
Analyse. — $C_{18}H_{20}O_4Fe$; calculé %, H 5,62; C 60,67; Fe 15,73; trouvé %, H 5,94; C 60,69; Fe 15,68.

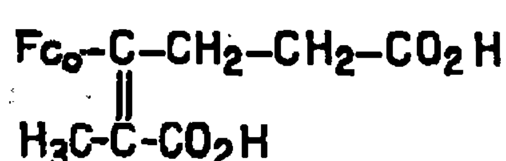


I

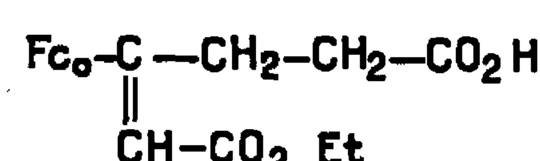


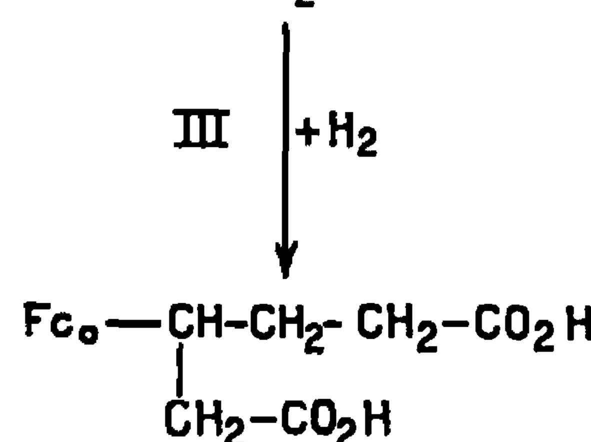
II



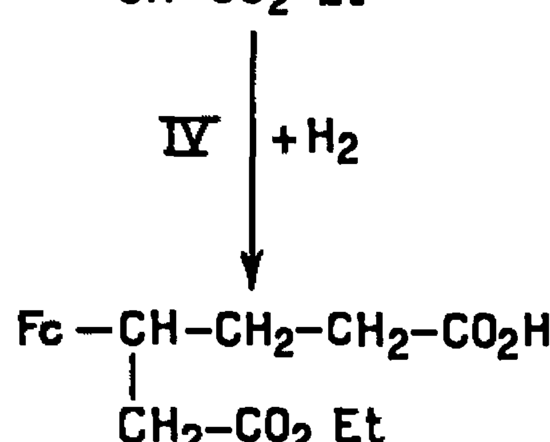


XII

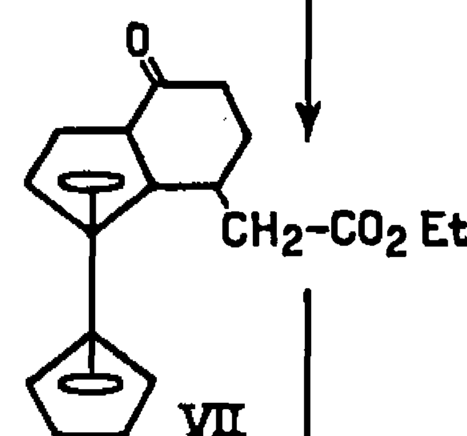


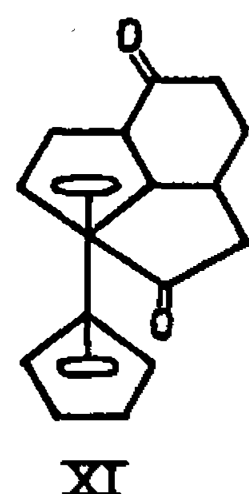


V



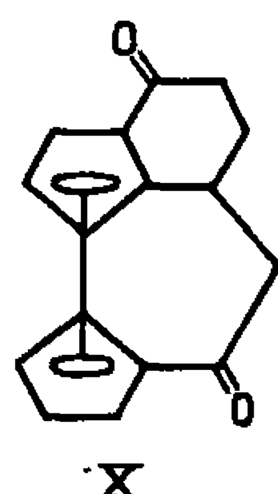
VI



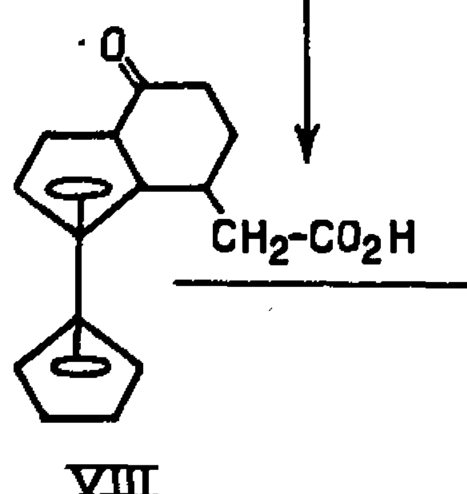


XI

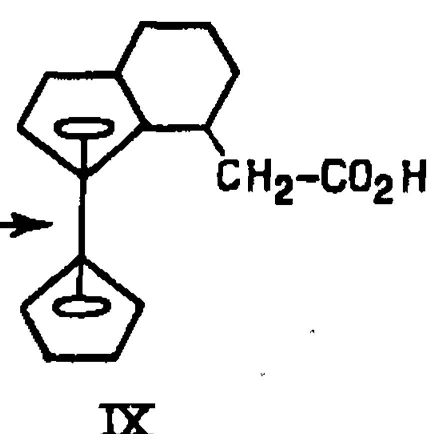
+



X



VIII



IX

Nota : Dans ces formules le symbole Fc. représente le radical ferrocényle.

Masse moléculaire (électrotitration). — Calculée, 356; trouvée, 354.

Deux formules sont possibles pour ce composé selon la position de la fonction ester. La suite des réactions contribue à lui attribuer la formule (IV). En effet :

1° Par hydrogénation catalytique, l'acide éthylénique (III) conduit au ferrocéno-3 hexanedioïque (V). Cristaux jaune orangé (éther-éther de pétrole); F 178°, Rdt 82 %.

Analyse. — $C_{18}H_{18}O_4Fe$; calculé %, H 5,45; C 58,18; Fe 16,97; trouvé %, H 5,77; C 58,13; Fe 16,92.

2° L'hydrogénation de l'acide-ester (IV) conduit à l'acide-ester saturé (VI). Cristaux jaunes (éther-éther de pétrole); F 74°, Rdt 88 %.

Analyse. — $C_{18}H_{22}O_4Fe$, calculé %, H 6,14; C 60,33; Fe 15,64; trouvé %, H 6,31; C 60,43; Fe 15,45.

3° L'acide-ester saturé (VI) par action de l'anhydride trifluoracétique dans le chlorure de méthylène se cyclise en donnant l'ester (VII) sous forme d'une huile très visqueuse jaune clair.

Dosage de fer. — $C_{18}H_{20}O_3Fe$; calculé %, Fe 16,47; trouvé % 16,26.
La saponification de cet ester conduit à l'acide (VIII). Cristaux rouges (hexane-éther); F 140°, Rdt 81 %.

Analyse. — $C_{16}H_{16}O_3Fe$; calculé %, H 5,13; C 61,54; Fe 17,95; trouvé %, H 5,41; C 61,66; Fe 17,96.

4° La structure des composés (VII) et (VIII) semble établie sans ambiguïté par l'examen des spectres infrarouges qui présentent deux maximums d'absorption à 9 et 10 μ, caractéristiques des cyclisations homoannulaires dans la série du ferrocène ([3]).

5° Enfin, le composé (VII) réduit par la méthode de Clemmensen fournit avec un rendement de 84 % l'acide ferrocéno-2.3 cyclohexènyl-acétique (IX). Cristaux jaune vif (éther-éther de pétrole); F 120° identique à celui que nous avions obtenu précédemment (*loc. cit.*) par réaction de Réformatsky sur le ferrocéno-2.3 cyclohexène-2 one-1, suivie d'une hydrogénation de l'acide éthylénique formé. Nous n'avons pas réussi la cyclisation de ce composé.

3. (VIII) traité par l'anhydride trifluoracétique conduit au composé (X), homohétéroannulaire. Cristaux rouge orangé (éther de pétrole); F 185-186°, Rdt 79,5 %.

Analyse. — $C_{16}H_{14}O_2Fe$, calculé %, H 4,76; C 65,30; Fe 19,05; trouvé %, H 4,94; C 65,20; Fe 19,07.

4. (V) cyclisé par l'anhydride trifluoracétique conduit avec de très faibles rendements à deux sortes de cristaux :

1° des cristaux rouge orangé, F 185° identiques à (X) (fusion de mélange et spectre infrarouge);

2° des cristaux rouges fondant à 145° (éther de pétrole), possédant la même composition centésimale que (X).

Après étude des spectres infrarouge et ultraviolet, nous attribuons à ce corps la formule (XI).

5. (X) soumis à la réduction de Clemmensen fournit également deux corps :

1° des cristaux jaune orangé fondant à 136°, non encore identifiés;

2° des cristaux jaunes fondant à 120° avec un rendement de 67 % qui sont identiques à (IX) (analyse, fusion de mélange, spectre infrarouge). La réduction est donc accompagnée d'une coupure du cycle hétéroannulaire.

6. Le ferrocénylpropionate d'éthyle réagit avec le bromo-2 propionate d'éthyle en donnant le méthyl-2 ferrocényl-3 hexène-2 dioïque (XII). Cristaux orangés (éther de pétrole); F 210°. Les rendements sont très faibles et il n'a pas été possible d'isoler l'acide-ester.

Analyse. — $C_{17}H_{18}O_4Fe$; calculé %, H 5,26; C 59,65; Fe 16,37; trouvé %, H 5,37; C 59,50; Fe 16,41.

7. Le bis-(carbéthoxy-3 propionyl)-1. 1'ferrocène ([4]) et le bromacétate d'éthyle réagissent très vivement, mais la réaction apparaît comme très complexe et nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à en isoler de produits définis.

(*) Séance du 20 juin 1966.

([1]) A. Dormond, J. P. Ravoux et J. Decombe, *Bull. Soc.*, 3, 1966, p. 1152.
([2]) A. Dormond, J. P. Ravoux et J. Decombe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 940.
([3]) M. Rosenblum, W. G. Howells, A. K. Banerjee et C. Benett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2726.
([4]) P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson et G. M. Whitman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3416-3420.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les processus réactionnels de la condensation de l'aldéhyde formique avec les oléfines par voie thermique et par voie catalytique.* Note (*) de MM. **Claude Agami** et **Charles Prévost**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydroxyméthylation des oléfines s'effectue par transfert électronique circulaire en deux étapes, quel que soit son mode opératoire. L'hypothèse d'une attaque électrophile prioritaire sur la double liaison de l'oléfine paraît cependant la plus vraisemblable dans le cas de la condensation opérée en présence d'un acide de Lewis, alors que dans l'autre cas, c'est l'attaque nucléophile sur l'hydrogène en α de la double liaison qui est la plus probable.

L'hydroxyméthylation des oléfines, variante de la réaction classique de Prins ([1]), conduit à des alcools β-éthyléniques :



$$R-CH_2-CH=CH_2+CH_2O \rightarrow R-CH=CH-CH_2-CH_2OH.$$

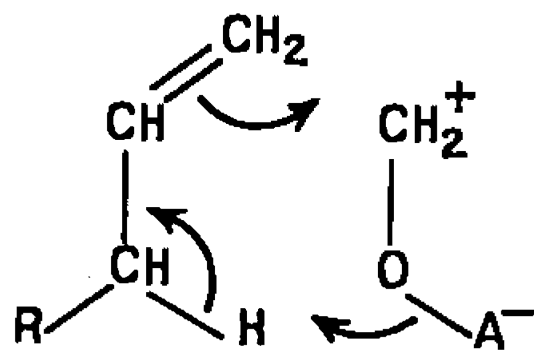
Elle peut s'effectuer suivant deux modes opératoires : par *voie catalytique*, à température ambiante, en présence d'un acide de Lewis et dans un solvant aprotonique [([2]), ([3])] ou par *voie thermique*, vers 200° en autoclave, dans une solution d'acide et d'anhydride acétique [([4]), ([5])].

Les mécanismes de ces condensations paraissent, au premier abord, très semblables. En effet, la réaction « catalytique » fait intervenir un complexe ionisé constitué par l'aldéhyde formique et l'acide de Lewis A :

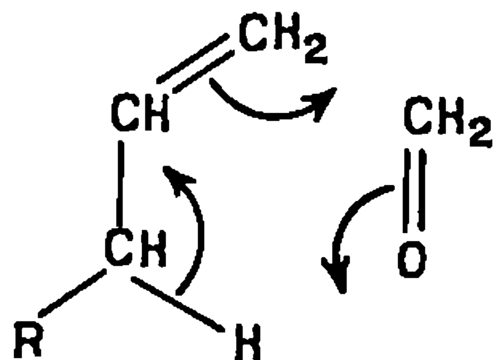


$$CH_2=O+A \rightleftharpoons {}^{+}CH_2-O-A^{-}$$

qui se condense à l'oléfine avec un transfert électronique circulaire :



Et c'est également par un transfert électronique circulaire que s'effectue la réaction « thermique » :



En fait, nous avons déjà étudié en détail le second type de réaction et avons montré qu'un transfert électronique circulaire de ce type ne débutait pas par une attaque dipolaire simultanée, mais par une attaque nucléophile de l'oxygène du formaldéhyde sur l'hydrogène en β de la double liaison éthylénique. Il nous paraît donc utile de considérer à nouveau

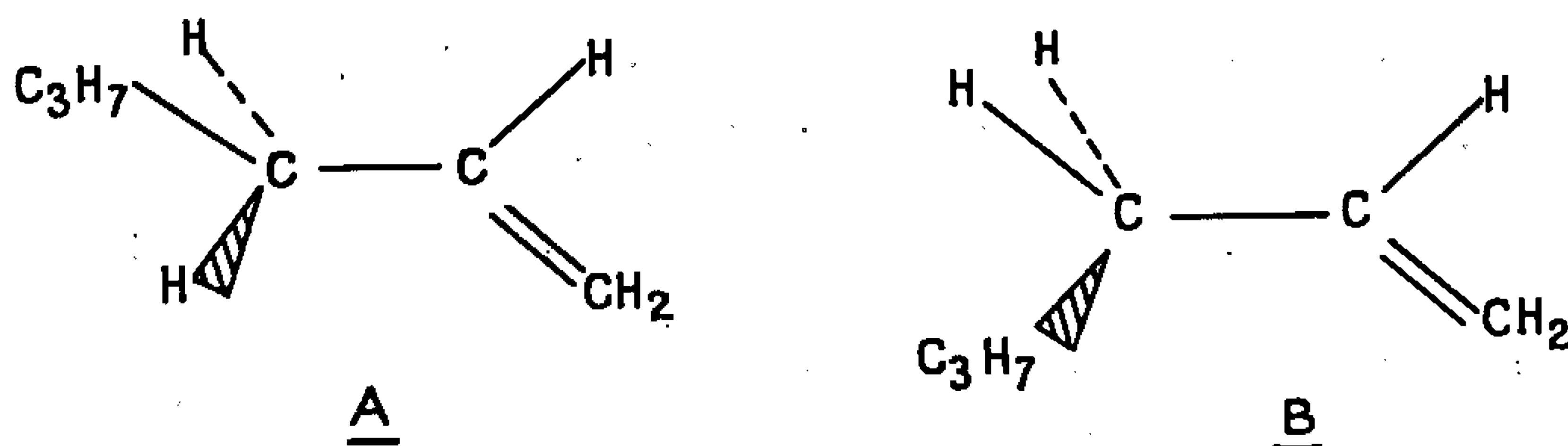
les arguments qui nous ont amenés à adopter ce point de vue pour voir s'ils s'appliquent aussi à la condensation catalytique.

1. *Non-simultanéité de l'attaque.* — Blomquist (4) a exposé pourquoi la formation exclusive du *trans*-heptène-3 ol-1, lors de la condensation du formaldéhyde avec un hydrocarbure à double liaison unisubstituée tel l'hexène-1, vérifierait la simultanéité du processus réactionnel :



$$C_3H_7{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + CH_2O \rightarrow C_3H_7{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH.$$

D'après Newmann (6), en effet, la conformation A, dans laquelle le groupe alcoyle et l'insaturation sont le plus éloignés possible, représente mieux l'hexène-1 que B :



Or, A conduirait par condensation en une étape à l'alcool *trans* alors que B conduirait au *cis*. Blomquist, ainsi que d'autres chercheurs [(11), (12)], n'ayant pas isolé d'isomère *cis*, dans les produits de la réaction, ont conclu à la réalité d'un tel mécanisme simultané.

Nous avons été amenés à contester cette affirmation puisque nous avons pu constater la présence d'environ 30 % d'alcool éthylénique *cis* à côté du *trans*, lors de l'hydroxyméthylation par « voie thermique » de l'hexène-1 et du pentène-1 [(7), (5)].

Depuis, nous avons vérifié qu'il en était exactement de même lors de la condensation en présence de chlorure stannique dans le chloroforme. La chromatographie en phase vapeur et la R. M. N. indiquent, ici encore, une proportion de 30 % d'isomère *cis* et 70 % d'alcool *trans*-éthylénique, lors de l'hydroxyméthylation de l'hexène-1 et du pentène-1.

Le principe d'une non-simultanéité dans l'attaque bipolaire de l'aldéhyde formique sur une oléfine est donc également valable pour ces deux types de réaction de Prins.

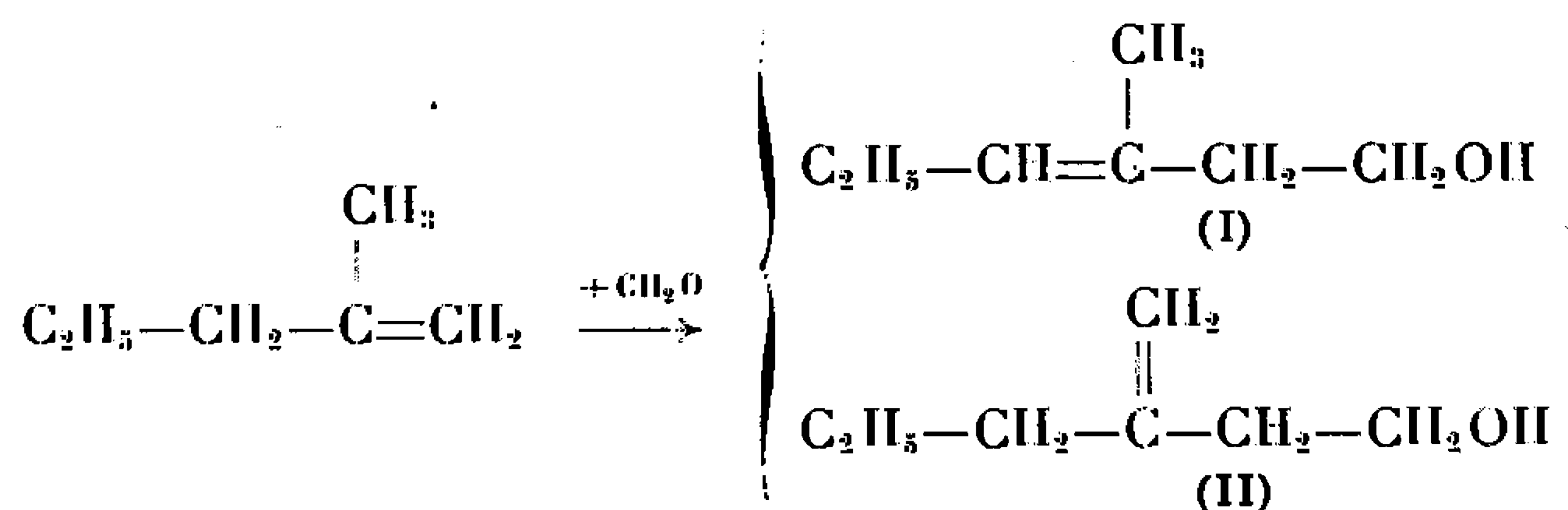
2. *Caractère nucléophile ou électrophile du début de l'attaque sur le carbure.* — Lorsque nous avons étudié la condensation « thermique », nous avons émis l'hypothèse d'une attaque nucléophile par l'oxygène de l'aldéhyde formique sur un hydrogène en α de la double liaison (5).

Nos arguments tiennent compte : *a.* de la séquence de réactivités relatives d'oléfines présentant divers degrés de substitution de la double liaison, et plus particulièrement, de l'inertie des oléfines *cis*-bisecondaires, et *b.* des proportions d'alcools isomères obtenus dans certains cas.

Ces résultats ont été étendus à d'autres réactions d'ène-synthèse [(8), (9)] se faisant par le même processus. Nous n'y reviendrons pas ici.

Mais il n'en va pas de même lors de la réaction catalysée par un acide de Lewis.

La grande facilité de polymérisation des oléfines dans nn tel milieu ne nous a pas permis de dresser un ordre valable de réactivités. Cependant, des différences sérieuses apparaissent lorsqu'on considère certaines condensations suivant les deux modes opératoires. Ainsi, le méthyl-2 pentène-1 conduit à deux isomères, suivant l'hydrogène (porté par le méthyle ou par le méthylène) intéressé dans le processus



Si la condensation thermique mène à 75 % de l'alcool (I) et à 25 % de (II), ce qui s'accorde bien avec une attaque prioritaire sur l'hydrogène (⁸), la condensation catalysée par $SnCl_4$ fournit, pour sa part, 45 % de (I) et 55 % de (II), ainsi que le montre l'étude de spectres R.M.N.

Il est donc permis d'envisager pour ce dernier type de condensation, une attaque électrophile sur la double liaison de l'oléfine par le pôle positif de l'aldéhyde formique

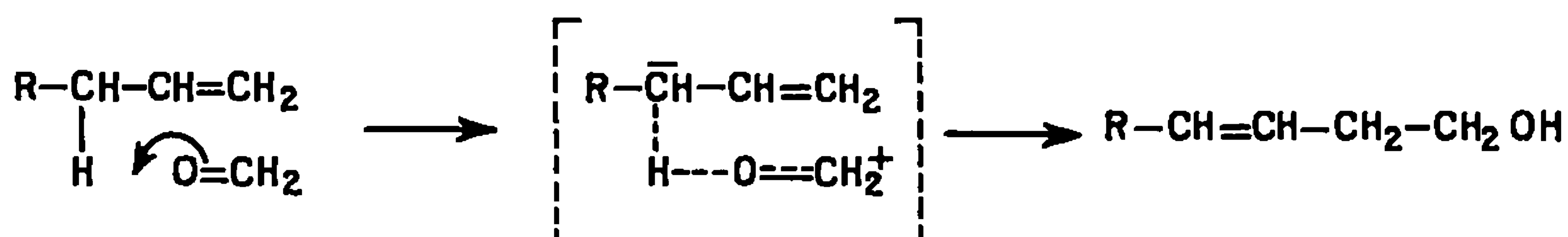


ou, plus logiquement encore, par celui du complexe ionisé :

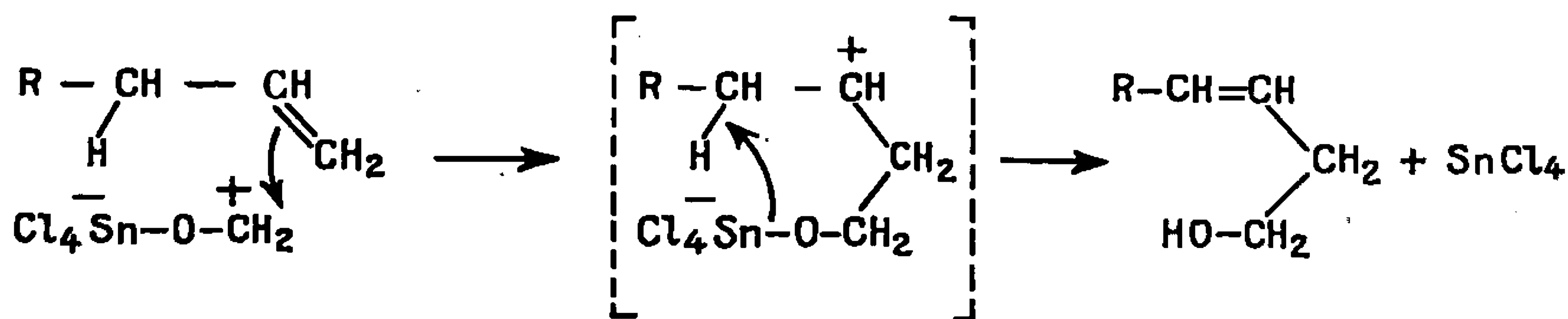

$$^{\oplus}CH_2—O—SnCl_4^{\ominus}$$

Un résultat récent, obtenu en chimie macromoléculaire par Pautrat et Marteau (¹⁰), confirme ce point de vue. Ces auteurs ont en effet montré, d'une manière fort significative, qu'un aldéhyde très électrophile, le trifluoracétaldéhyde $CF_3—CHO$ se condense avec un polyisoprène, suivant la voie catalytique, avec une facilité beaucoup plus grande que H—CHO.

En conclusion, si ces deux types de réactions ont lieu toutes deux par un processus électronique circulaire en deux étapes, le sens de l'attaque n'est pas identique. Dans le cas de la condensation « thermique », nous avons vraisemblablement affaire à une attaque nucléophile sur l'hydrogène en α de l'insaturation :



tandis que lors de la condensation « catalytique », c'est une attaque électrophile sur la double liaison qui rend le mieux compte des résultats :



(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) E. Arundale et L. A. Mikeska, *Chem. Rev.*, 51, 1952, p. 505.
(2) R. T. Arnold, *Helv. Chem. Acta*, 32, 1949, p. 134.
(3) N. G. Yang et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 133.
(4) A. T. Blomquist et coll., *Ibid.*, 79, 1957, p. 4972.
(5) C. Agami, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 25.
(6) M. S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New-York, 1956, p. 7.
(7) C. Agami, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1753.
(8) C. Agami, M. Andrac-Taussig et C. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 173.
(9) C. Agami, M. Andrac-Taussig, C. Justin et C. Prévost, *Ibid.*, 1966, p. 1195.
(10) R. Pautrat et S. Marteau, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1561.
(11) N. O. Brace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4666.
(12) S. Watanabe et K. Suga, *Bull. Chem. Soc.* (Japan), 36, 1963, p. 1495.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Limites d'estérification des thiols.*
Note (*) de M. **André Chablay**, présentée par M. Georges Champetier.

Les valeurs de ces limites, particulièrement celles qui résultent de l'hydrolyse des thioesters, sont précisées en opérant sur des produits très purs et en présence d'un solvant rendant le milieu parfaitement homogène.

Les données relatives à l'estérification des thiols sont toujours, à notre connaissance, celles qui résultent des importants travaux effectués par E. E. Reid et coll. il y a une cinquantaine d'années [1]; ces auteurs ont repris, avec les thiols, les travaux bien connus de Menschutkine sur l'estérification, particulièrement en ce qui concerne la détermination des limites de la réaction.

Il nous est apparu que certains de leurs résultats devaient être précisés, principalement ceux fournis par l'hydrolyse des thioesters : les limites obtenues sont si variables d'une expérience à l'autre, et si différentes de celles fournies par l'estérification directe (surtout pour les thiols tertiaires), qu'on pourrait supposer que cette estérification n'est pas, ainsi qu'il est couramment admis, une véritable réaction d'équilibre.

A notre avis, ces anomalies sont dues principalement à la température relativement élevée (200°C) choisie par les auteurs, à l'insuffisante pureté de leurs produits (produits colorés) et surtout à l'hétérogénéité des systèmes (hydrolyse).

Nous avons donc repris la majeure partie des expériences correspondantes, à savoir l'estérification, par l'acide benzoïque, des butanethiols normal, secondaire et tertiaire, et l'hydrolyse des esters correspondants. Pour avoir une meilleure vue d'ensemble de la question, nous avons également étudié l'estérification acétique des mêmes thiols ou de thiols analogues.

Enfin, pour éviter les causes d'erreurs ci-dessus, nous avons travaillé dans les conditions suivantes :

Température : 175 ± 1°C.

Produits. — Les thiols sont des produits commerciaux soigneusement purifiés et rectifiés.

Les thioesters ont été préparés très facilement par action du thiol sur l'anhydride d'acide correspondant. Ce sont tous des liquides *incolores*, d'odeur pénétrante non désagréable pour les thioacétates, d'odeur fade pour les thiobenzoates (le thiobenzoate d'octyle, non décrit à ce jour, est pratiquement inodore).

Pureté. — Outre les méthodes analytiques habituelles, le principal critère de pureté a été fourni par chromatographie en phase gazeuse, les seules fractions donnant un pic unique ayant été retenues.

Voici leurs caractéristiques :

Thiol R—SH.

R.	n-C_4H_9.	n-C_8H_{17}.	i-C_3H_7.	sec-C_4H_9.	tert-C_4H_9.
É (°C/mmHg).....	98/760	78,5/13	52,5/760	84,5/760	63,5-64/760
n_D^{29}..............	1,4380	1,4498	1,4203	1,4312	1,4179

Thioacétate CH_3—COSR.

É (°C/mmHg).....	52,5/13	–	125/760	–	31,2/14
n_D^{29}..............	1,4560	–	1,4473	–	1,4488

Thiobenzoate C_6H_5—COSR.

É (°C/mmHg).....	145,5/11	130/0,11	127,5/15	137,2/12	132/15
n_D^{29}..............	1,5506	1,5294	1,5535	1,5491	1,5453

Stabilité à 175°C. — Tous ces produits sont stables ainsi que le montre la chromatographie en phase gazeuse d'échantillons soumis à un chauffage prolongé. Seuls les thiols tertiaires et leurs esters présentent une très légère décomposition (production d'un peu d'hydrogène sulfuré et apparition d'une légère coloration), mais les résultats obtenus montrent que cela est sans influence sur la réaction d'équilibre; le milieu réactionnel reste d'ailleurs, dans ce cas, parfaitement incolore; de toute façon, la décomposition des esters de thiols tertiaires en carbure éthylénique et acide, envisagée par Reid, et si facile avec les esters d'alcools tertiaires ([2]), est pratiquement inexistante.

Homogénéité des systèmes. — Toutes les fois où cela a paru nécessaire (ou, dans le cas contraire, à titre de comparaison), nous avons opéré en présence de dioxanne neutre et exempt de peroxydes comme dissolvant, en quantité telle que le mélange soit homogène dès la température ordinaire.

Mode opératoire. — Nous avons opéré dans de petits tubes scellés, en proportions rigoureusement équimolaires, sur des quantités de 2 à 3 mmoles, les déterminations se ramenant à un simple dosage acidimétrique. Les valeurs de la limite, en pourcentage d'acide disparu (estérification) ou formé (hydrolyse) sont résumées dans le tableau suivant :

	Estérification.				Hydrolyse.			
	Acide acétique.		Acide benzoïque.		Acétates.		Benzoates.	
R.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
n-C_4H_9........	12	11	12,2	11,5	12	–	(*)	11,7
n-C_8H_{17}.......	–	–	–	–	–	–	»	12,2
iso-C_3H_7......	8	–	–	–	8	–	»	7,9
sec-C_4H_9......	–	–	7,9	7,1	–	–	»	8
tert-C_4H_9.....	3	–	3,1	0	3,3	–	»	3 à 4

Mélanges hétérogènes.
Colonne I : Limites obtenues sans dioxanne.
Colonne II : Limites obtenues avec dioxanne.

L'acide palmitique et le butanethiol ont donné une limite comprise entre 11 et 11,5, l'acide acétique et l'α-toluènethiol une limite de 11,5.

Comme pour les alcools, la limite est atteinte d'autant plus vite que la classe du thiol est plus basse, ou, pour un même thiol, qu'on passe d'un acide aromatique à un acide aliphatique; pour les thiols primaires, par exemple, l'équilibre, atteint en moins de deux jours avec l'acide acétique, ne l'est qu'au bout d'un mois avec l'acide benzoïque; avec le butanethiol tertiaire, ces durées sont, respectivement, de 10 jours et de deux mois; en présence de dioxanne, enfin, par suite de la dilution du milieu, les limites n'ont été obtenues qu'après des temps très longs (de un à quatre mois), sauf pour l'estérification benzoïque du butanethiol tertiaire qui, dans ces conditions, ne s'est pas produite. Il est, par ailleurs, remarquable de constater que, dans des expériences de si longue durée, aucune décomposition perturbatrice notable ne soit apparue.

Nous pouvons donc conclure, sous réserve d'observer les conditions de pureté et de milieu plus haut précisées :

1° que la nature équilibrée de l'estérification des thiols peut être fondée sur des résultats expérimentaux précis;

2° que, ainsi que nous l'avons montré pour les alcools ([3]), un thiol donné présente, très probablement, la même limite d'estérification vis-à-vis de tous les acides d'une même série, et inversement;

3° que cette limite l, et, par suite, la constante d'estérification K, ont pour valeur :

	l (%).	$K = \frac{l^2}{(1-l)^2}$.
Thiols primaires.......	11,5 à 12	1,7 à 1,8.10^{-2}
» secondaires.....	7,5 à 8	6,5 à 7,5.10^{-3}
» tertiaires.......	3 à 4	Très faible (10^{-4})

(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) E. E. Reid, *Amer. Chem. J.*, 43, 1910, p. 489; 37, 1915, p. 1934; 38, 1916, p. 2746 et 2757.

([2]) A. Chablay, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5237.

([3]) A. Chablay, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2080; 239, 1954, p. 172; 240, 1955, p. 2528.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Travaux Pratiques de Chimie Organique, 8, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la cétonisation en milieu basique : influence de la nature et de la concentration de la base.* Note (*) de M. PIERRE ANGIBEAUD, Mme HENRIETTE RIVIÈRE et Mlle BIANCA TCHOUBAR, présentée par M. Georges Champetier.

La stéréochimie de la cétonisation, en milieu basique, de l'énolate lithique (II) varie en fonction de la nature et de la concentration de la base. Dans certaines conditions, la réaction conduit à la formation prépondérante de l'isomère *cis* (III), dans d'autres, à celle de l'isomère *trans* (IV).

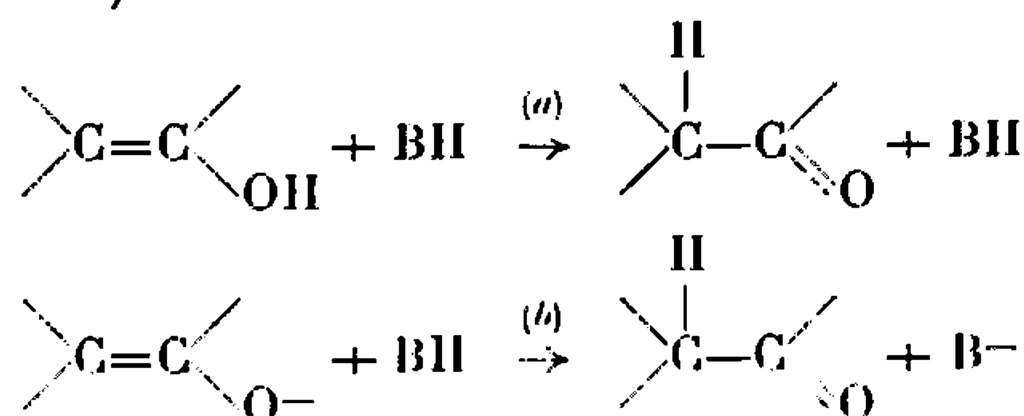
Zimmermann a montré, sur plusieurs exemples appartenant à la série cyclanique, que la cétonisation des énolates métalliques (halogéno-magnésiens, lithiques ou sodiques), comme celle des énols, conduit stéréo-sélectivement à l'isomère le moins stable ([1]). Ce fait est le résultat de l'attaque préférentielle par le donneur de proton du côté le moins encombré de la double liaison énolique [([1]), ([2])].

L'analogie de comportement des énols et des énolates métalliques, a conduit cet auteur à la conclusion que la cétonisation de ces derniers s'effectue par l'intermédiaire d'un énol ([1 a]).

Il est à noter que Zimmermann a toujours effectué la cétonisation des énolates métalliques en milieu plus ou moins acide. A notre connaissance, la cétonisation en milieu basique n'a pas été étudiée par cet auteur. Or, il est certain qu'en présence des bases fortes ($B^- = HO^-$ ou RO^-) l'énol se trouve en équilibre avec l'anion énolate.



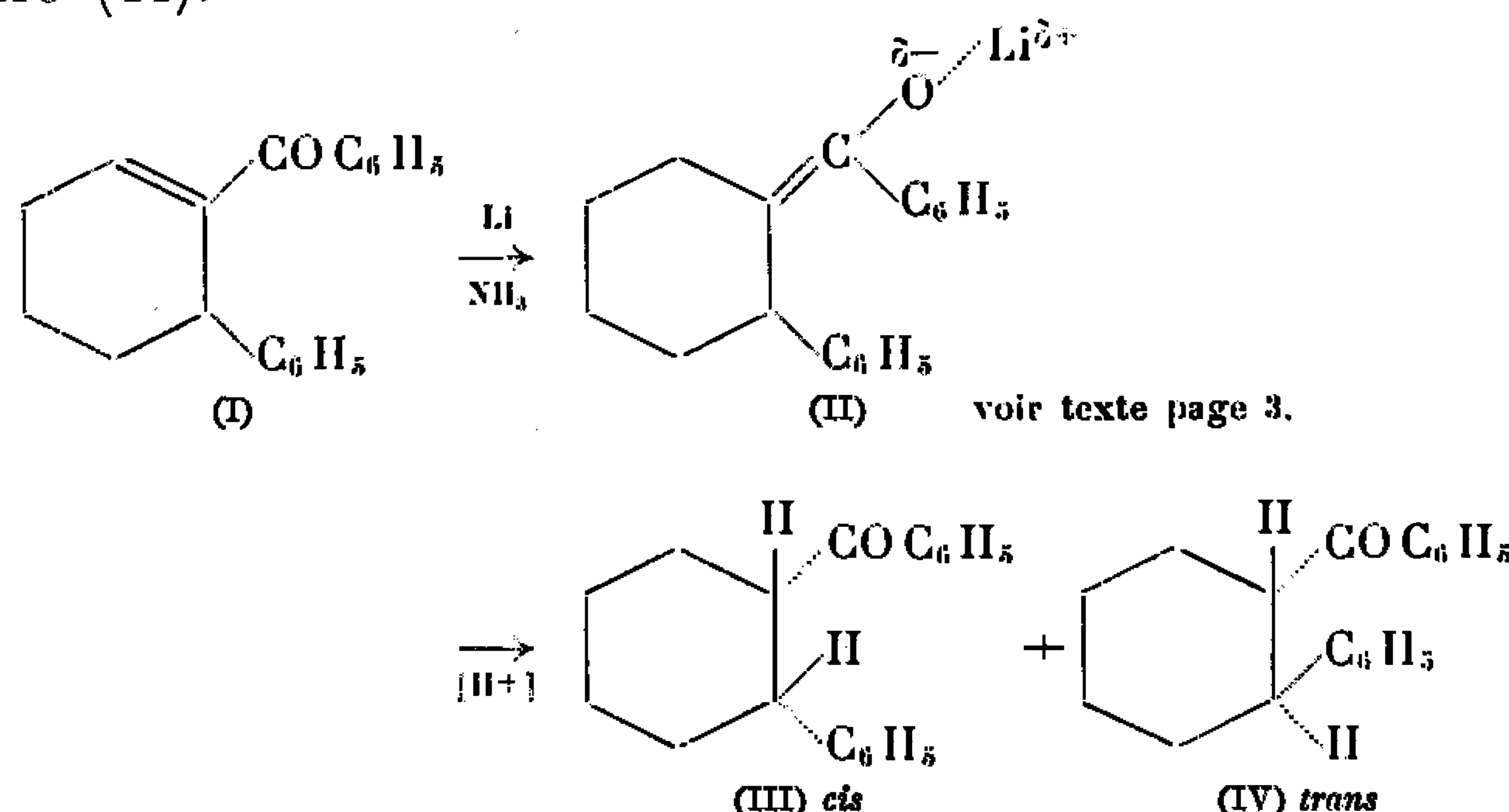
De ce fait, il est probable que dans un tel milieu, la cétonisation peut suivre deux voies compétitives : celle qui correspond à la cétonisation de l'énol (voie *a*) ([3]) et celle qui correspond à la cétonisation directe de l'anion énolate (voie *b*).



Par ailleurs, diverses données de la littérature permettent de penser que la stéréochimie de la cétonisation d'un anion énolate peut être différente de celle d'un énol [([4]), ([5])]. De plus, il ressort de ces données que la cétonisation directe d'un anion énolate, en milieu fortement basique, comporte probablement le passage par un état de transition ressemblant à la cétone [([6]), ([7]), ([8])].

Il est logique d'admettre que si l'état de transition ressemble à la cétone, il doit ressembler, de préférence, à la cétone la plus stable. En outre, puisque la position de l'équilibre énol ⇌ énolate varie en fonction de la basicité du milieu, on peut s'attendre à ce que la stéréochimie de la cétonisation d'un énolate métallique varie, également, en fonction du milieu.

Partant de ces considérations, nous avons étudié l'influence de la nature et de la concentration de la base sur la proportion des cétones isomères *cis* (III) et *trans* (IV) susceptibles de se former à partir de l'énolate lithique de structure (II).



L'énolate (II) a été obtenu par réduction (en 2 h 30 mn) de la cétone α-éthylénique (I) (10^{-3} mole) à l'aide du lithium (4.10^{-3} at. g) en solution dans l'ammoniac liquide (50 ml). Il est connu depuis les travaux de Barton ([9]) et de Stork [([10]), ([11])] qu'une telle réduction conduit à un énolate métallique.

TABLEAU I.

	Milieu cétonisant (*).					
	H_2O ou CH_3OH.	CH_3ONa CH_3OH 0,2 M.	CH_3OLi CH_3OH (***) 0,2 M.	NaOH H_2O 0,2 M.	CH_3ONa CH_3OH 2 M.	NaOH H_2O 2 M.
Rapport $\frac{trans}{cis}$ (**).	$\frac{80}{20} = 4$	$\frac{44}{56} = 0,78$	$\frac{68}{32} = 2,12$	$\frac{71}{29} = 2,45$	$\frac{30}{70} = 0,43$	$\frac{62}{38} = 1,63$

(*) Une certaine quantité d'ammoniac est toujours présente dans le milieu cétonisant. Lorsque la solution ammoniacale de l'énolate (II) est versée soit dans l'eau, soit dans le méthanol, la solution est à la fin de l'opération environ 5 M.

(**) Moyenne de deux expériences au moins. Le dosage est effectué par infrarouge ([12]). Cette méthode d'analyse appliquée à des mélanges synthétiques de proportions connues fait apparaître une erreur absolue n'excédant pas 5 %.

(***) Il est connu que CH_3OLi est moins dissocié que CH_3ONa, dans CH_3OH ([13]).

La cétonisation de cet énolate a été effectuée de la manière suivante : le mélange réactionnel *ammoniacal* est versé dans 200 ml de milieu cétonisant. Cette opération est effectuée rapidement (environ 1 mn) et avec agitation énergique; la température du mélange ne dépasse pas 25°. Le

tout est ensuite versé dans un excès d'eau et épuisé à l'éther aussitôt, la solution éthérée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité. L'ensemble de ces opérations nécessite moins de 8 mn. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

Afin de vérifier que les rapports *cis/trans* figurant dans le tableau I représentent essentiellement les proportions des produits cinétiques de la cétonisation de (II), nous avons évalué la vitesse d'épimérisation de la cétone *cis* (III) dans le milieu le plus basique utilisé, c'est-à-dire, le méthylate de sodium 2 M dans le méthanol. Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau II. Ils montrent qu'un temps de contact de 30 mn avec le milieu épimérisant est nécessaire pour atteindre le rapport *cis/trans* = 0,43. Ce même rapport est obtenu lors de la cétonisation de l'énolate (II) par le méthylate de sodium 2 M dans le méthanol. Or, dans ces conditions, le mélange de cétones reste en contact avec le méthylate de sodium certainement moins de 5 mn.

TABLEAU II.

Épimérisation de la cétone cis (II) *en* trans (III) *par* CH_3ONa/CH_3OH *à* 25° *en fonction du temps.*

	Temps (mn).					
	0.	5.	10.	15.	30.	60.
Rapport $\frac{cis}{trans}$...	$\frac{95}{5} = 19$	$\frac{78}{22} = 3,55$	$\frac{62}{38} = 1,65$	$\frac{39}{61} = 0,64$	$\frac{30}{70} = 0,43$	$\frac{20}{80} = 0,25$

Nous avons effectué un second contrôle : la cétone *cis* (III) dans 15 ml d'éther est ajoutée à 50 ml d'ammoniac. Cette solution est versée dans 200 ml de méthylate de sodium 2 M dans le méthanol et épuisée aussitôt à l'éther; l'épimérisation *cis* → *trans*, dans ces conditions, est inférieure à 5 %.

Nous pouvons donc affirmer que les résultats consignés dans le tableau I sont, à 10 % près, le reflet des rapports cinétiques de cétonisation.

En résumé, les résultats du présent travail montrent que les conditions de cétonisation en milieu basique se répercutent de manière notable sur la stéréochimie de cette réaction : la proportion de cétone *trans* augmente avec la force et la concentration de la base. Il s'ensuit que la proportion de stéréoisomère *trans* le plus stable augmente, parallèlement à l'augmentation de la concentration en ion énolate du milieu réactionnel. Ce fait va à l'appui de l'hypothèse selon laquelle la cétonisation directe d'un anion énolate, en milieu basique, comporte le passage par un état de transition ressemblant à la cétone [(6), (7), (8)].

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) *a.* H. E. ZIMMERMANN, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 549; *b. J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1168; *c. J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6554.

(2) F. JOHNSON et S. K. MALHOTRA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5492.

(3) M. EIGEN, *Disc. Faraday Soc.*, 39, 1965, p. 7.

(4) A. Nickon, J. H. Hammons, J. L. Lambert et R. O. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3714.

(5) S. K. Malhotra et H. J. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1538.

(6) H. Shechter, M. J. Collis, R. Dessy, Y. Okuzumi et A. Chen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2905.

(7) S. K. Malhotra et H. J. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1997.

(8) G. Subrahmanyam, S. K. Malhotra et H. J. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1332.

(9) D. H. R. Barton et C. R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3045.

(10) *a.* G. Stork et S. D. Darling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1512; *b.* G. Stork et J. Tsuji, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2783; *c.* G. Stork, P. Rosen et N. L. Goldman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2965.

(11) G. Stork et S. D. Darling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1761.

(12) H. E. Zimmermann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2705.

(13) M. S. Bains, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 945.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S. Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention et caractérisation des dérivés halogénovinyliques octadécénoïques.* Note (*) de M. **Eugène Ucciani**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition d'hydracides gazeux sur l'acide stéarolique conduit aux acides halogénovinyliques *trans*. Par contre, l'action de la potasse sur les acides dibromostéariques *d*, *l* et méso ne permet d'accéder qu'aux isomères *cis*. Les caractéristiques spectrographiques et les données chromatographiques de ces dérivés sont discutées.

Les acides halogénovinyliques R—CX=CH—R [R = —$(CH_2)_7CH_3$ ou —$(CH_2)_7COOH$, X = Cl, Br, I] pratiquement inconnus, à l'exception des iodures (1), sont étudiés dans la présente Note.

1. *Obtention.* — Deux procédés ont été adoptés : l'addition d'hydracides sur l'acide stéarolique (octadécyne-9 oïque), et l'élimination de HBr à partir d'acides dibromo-9.10 octadécanoïques.

a. L'hydracide gazeux est envoyé par un doigt fritté dans un réacteur tubulaire plongé dans un bain régulé à 10° (essais en solvant), ou à 60° (essais sans solvant). Au bout du temps requis (de 4 à 24 h selon le cas), l'halogénure est lavé et séché.

L'addition de HCl dans l'acide acétique est très lente, elle est accélérée par $ZnCl_2$. Sans catalyseur il faut chauffer à 100° en tube scellé. Dans les deux cas l'addition est complète en 4 h. Après cristallisation de l'éthanol à — 15° on obtient le produit 1 (tableau I).

Pour les bromures l'addition ionique est rapide dans le benzène, l'acide acétique, le nitrométhane et sans solvant, et peut être accélérée par $ZnBr_2$. Dans ce cas le produit obtenu contient des dibromures; une réduction par Zn/AcOH montre que ces dibromures sont vicinaux et non géminaux.

Tableau I.

Caractéristiques analytiques des acides halogénovinyliques octadécénoïques.

Halogénures [R = —$(CH_2)_7CH_3$ ou —$(CH_2)_7COOH$].	F (°C).	n_D^{40}.	M (acidité) calc.	M (acidité) tr.	X % calc.	X % tr.	C % (8) cal.	C % (8) tr.	H % cal.	H % tr.
(R)(Cl)C=C(H)(R) 1	33,5	1,4610	316,5	317	11,2	11,1	68,24	68,81	10,42	10,59
(R)(Br)C=C(H)(R) 2	35,2	1,4760	361	363	22,2	22,0	59,83	59,65	9,14	9,22
(R)(I)C=C(H)(R) 3	35,5	1,4910	408	404	31,1	31,6	52,94	53,05	8,08	8,28
(R)(Br)C=C(R)(H) 4	0-4	1,4730	361	355	22,2	21,0	59,83	59,57	9,14	9,18

L'addition radicalaire de HBr (benzène, peroxyde de benzoyle) conduit également à un bromure vinylique. Dans tous les cas une cristallisation de l'acétone à — 30° donne des produits purs (2 du tableau I).

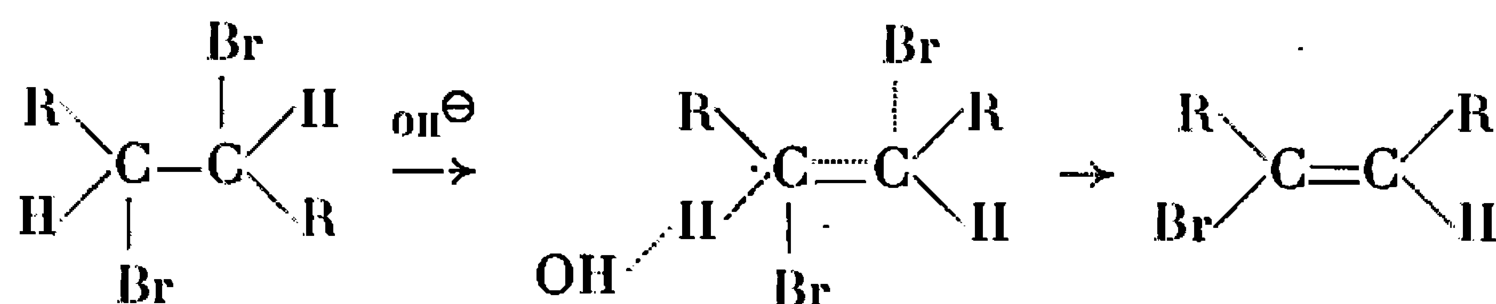
Les iodures sont faciles à préparer mais difficiles à purifier. HI gazeux s'additionne bien dans l'acide acétique ou sans solvant. Un contact prolongé entraîne la formation de diiodures, vraisemblablement géminaux ([2]). Les iodures vinyliques sont purifiés par barbotage de SO_2, chromatographiés sur acide silicique, puis cristallisés de l'éthanol à — 15° (3 du tableau I). L'addition de HI en phase liquide selon ([3]) est également possible, mais il y a formation d'acides cétostéariques par hydratation de l'acide stéarolique.

b. L'acide dibromo-9.10 stéarique *d, l* (obtenu par addition de brome sur l'acide oléique *cis*), attaqué par KOH, EtOH 0,5 N à 0°, conduit à un bromure vinylique liquide résistant à toute cristallisation. Le diastéréoisomère méso, provenant de l'acide élaïdique *trans*, n'est attaqué qu'à l'ébullition et conduit au même bromure liquide. Les caractéristiques des deux dérivés (4 du tableau I) sont identiques.

D'après le mécanisme admis pour les *trans*-additions ([4]), les dérivés 1, 2 et 3 doivent être *trans*, et d'après ce qu'on sait des *trans*-éliminations ([5]), seul le dérivé 4 provenant d'un dibromure *d, l* devrait être *trans*, et par conséquent l'autre *cis* :



La présence dans les spectres infrarouges ([6]) des dérivés 1, 2, 3, d'une bande à 793 cm^{-1} (déformation gauche du CH éthylénique), confirme la structure *trans*. Par contre, les deux dérivés 4 n'absorbent pas dans cette région. Il faut en déduire que ce sont des formes *cis*, et admettre que l'attaque des dibromures par KOH ne conduit qu'à un seul stéréoisomère. Cette anomalie peut s'expliquer par le fait que les formes *cis* étant plus stables, la molécule de dibromure prend la configuration la plus favorable dans l'état de transition précédant l'élimination :



L'inversion serait favorisée par la taille des substituants R.

2. *Caractérisation.* — Les spectres de R. M. N. ([7]) présentent un triplet caractéristique dû au couplage du proton vinylique avec les protons du CH_2 adjacent : centré, pour les *trans*, sur $5,4.10^{-6}$ (chlorures), 5,6 (bromures) et 5,45 (iodures), intensité relative 1 : 2 : 1, J = 8 c/s (solvant CCl_4, réfé-

rence interne T. M. S.). Pour les bromures *cis* le triplet est déplacé : $\delta = 6{,}1 \cdot 10^{-6}$. La différence de glissement entre *trans* et *cis* peut être attribuée à un effet d'espace du brome sur le proton vinylique, dû à la configuration *cis*.

En chromatographie en couche mince, les trois types d'halogénures ont des R_f peu différents et ne sont pas séparés en mélange (silicagel G, hexane 50/éther 45/acide acétique 5 : chlorures 0,53, bromures 0,57 et iodures 0,61).

La chromatographie gazeuse des esters méthyliques de ces dérivés permet leur identification et leur dosage. Sur colonne de Versamid (3 % sur support désactivé au D. M. C. S.) à 215°, et par rapport au palmitate de méthyle, on a les valeurs suivantes :

1.	V_R^0 relatif : 3,0;	1 :	$C_{16} = 3{,}00$	— $r = 600$ pt
4 et 2.	V_R^0 » : 4,1;	2 :	1 = 1,38	— $r = 700$ »
3.	V_R^0 » : 6,2;	3 :	2 = 1,51	— $r = 800$ ».

Les acides gras halogénovinyliques ont une grande stabilité vis-à-vis des réactifs nucléophiles classiques. Néanmoins ils peuvent être attaqués dans certaines conditions, actuellement à l'étude.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) A. Arnaud et S. Posternak, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 1130.
(2) A. Arnaud et S. Posternak, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 1245.
(3) H. Stone et H. Shechter, *Org. Synth.*, Coll. vol. IV, p. 543.
(4) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, 1960, p. 520.
(5) J. Csapilla, *Chimia*, 18, 1964, p. 37.

(6) Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur Perkin-Elmer 21 par M. Chouteau et Mlle Davidovics.

(7) Les spectres de R. M. N. ont été enregistrés sur Varian A 60 par M. Vincent et Mlle Berger.

(8) M. Traynard a fait effectuer les microanalyses.

(*Laboratoire de Chimie des Corps gras, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de quelques cobalticyanures de bases organiques.* Note (*) de MM. **Pierre Mesnard** et **Jean-François Kergonou**, transmise par M. René Fabre.

Les cobalticyanures de quelques bases organiques ont été préparés. Leur formule a été établie. Leurs propriétés ont été décrites. Il s'agit des dérivés des bases suivantes de la série de la quinoléine : quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine, méthyl-4 quinoléine, hydroxy-8 quinoléine, nivaquine.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit les cobalticyanures de quelques alcaloïdes et de bases organiques. Poursuivant nos recherches, nous avons préparé de nouveaux dérivés de bases de la série de la quinoléine : quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine, méthyl-4 quinoléine, hydroxy-8 quinoléine, nivaquine. Les quatre premières conduisent chacune à deux cobalticyanures différents, l'un acide, l'autre basique.

1. Préparation. — A une solution saturée de chlorhydrate de la base, on ajoute un léger excès de réactif, préparé suivant la technique que nous avons décrite par ailleurs [1]. Le mélange est amené à un pH convenable par addition goutte à goutte d'acide chlorhydrique pur ($d = 1{,}19$). Le précipité est séparé par filtration, lavé, essoré, séché, soit à l'étuve, à + 60°C pendant 12 à 24 h, soit à la température du laboratoire dans un exsiccateur sous pression réduite pendant 24 à 48 h.

2. Méthodes analytiques. — L'analyse des cobalticyanures comporte trois dosages : cobalt, cyanure, base, suivant les techniques déjà employées [1].

Le cobalt est dosé gravimétriquement à l'état de sulfate. Le cyanure est évalué par différence entre l'azote total et l'azote de la base (calculé à partir de la quantité trouvée pour cette dernière). Le dosage de la base varie suivant sa nature.

— Pour les cobalticyanures de quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine, ils sont dissociés en milieu alcalin en cobalticyanure alcalin hydrosoluble et en base organique séparée par extraction chloroformique et dosée gravimétriquement par évaporation du solvant.

— La base est précipitée à partir du cobalticyanure d'hydroxy-8 quinoléine en milieu tamponné à pH voisin de 9 (NH_3/NH_4Cl) à froid :

— le dérivé de la méthyl-4 quinoléine est distillé en milieu alcalin; la base est titrée alcalimétriquement dans le distillat en présence de rouge de méthyle;

— le cobalticyanure de nivaquine est dissocié, par ébullition de sa suspension aqueuse en présence d'acétate de cuivre-II, en cobalticyanure de cuivre-II, éliminé par filtration et en acétate de la base, hydrosoluble, cette dernière étant dosée par la méthode de Kjeldahl.

3. Propriétés des cobalticyanures étudiés. — Ils se présentent à l'état de petits cristaux, de formes variables, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'éthanol, l'acétone, l'éther, le chloroforme, le benzène. Ils se décomposent sans fondre ou au moment de la fusion.

4. Formules des cobalticyanures. — Les cobalticyanures retenant toujours une certaine proportion d'eau, qu'il est très difficile d'éliminer, les résultats analytiques sont exprimés par trois rapports [1] :

$$A = \frac{\text{mM base}}{\text{mAt Co}}, \qquad B = \frac{\text{méquiv CN}^-}{\text{mAt Co}}, \qquad C = \frac{\text{méquiv CN}^-}{\text{mM base}}$$

(mM, millimoles; mAt, milliatomes-grammes; méquiv, milliéquivalent).

a. Cobalticyanures de quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine :

— Cobalticyanures basiques, $Co(CN)_6H_3$, $(base)_3$: calculé : A = 3,000; B = 6,000; C = 2,000.

Ce sont des lamelles striées, des polyèdres et des bâtonnets, se décomposant à 190° pour les dérivés de la quinine et de la quinidine, à 184° pour les dérivés de la cinchonine et de la cinchonidine.

	Quinine.	Quinidine.	Cinchonine.	Cinchonidine.
A.....	2,999	2,987	2,965	3,082
B.....	5,785	5,938	5,934	6,075
C......	1,929	1,988	2,001	2,017

— Cobalticyanures acides, $Co(CN)_6H_3$, base; calculé : A = 1,000; B = 6,000; C = 6,000.

Lamelles triangulaires ou losangiques, se décomposant vers + 195°C. Trouvé :

	Quinine.	Quinidine.	Cinchonine.	Cinchonidine.
A.....	0,994	0,992	1,001	0,998
B.....	6,016	6,036	6,018	6,015
C......	6,052	6,087	6,015	6,025

b. Cobalticyanure de méthyl-4 quinoléine, $Co(CN)_6H_3$, *(base)*$_3$:

Calculé : A = 3,000; B = 6,000; C = 2,000.

Parallélépipèdes se décomposant vers + 175°C. La formule est la même que celle des cobalticyanures basiques de la série de la quinine.

Trouvé : A = 3,007; B = 6,113; C = 2,017.

c. Cobalticyanure d'hydroxy-8 quinoléine, $Co(CN)_6H_3$, *(base)*$_2$:

Calculé : A = 2,000; B = 6,000; C = 3,000.

Parallélépipèdes se décomposant vers + 130°C.

Trouvé : A = 2,002; B = 5,891; C = 2,947.

d. Cobalticyanure de nivaquine, $Co(CN)_6H_3$, *(base)*$_{1,5}$:

Calculé : A = 1,500; B = 6,000; C = 4,000.

Parallélépipèdes ou polyèdres se décomposant vers + 150°C.
Trouvé : A = 1,501 ; B = 6,002 ; C = 4,000.

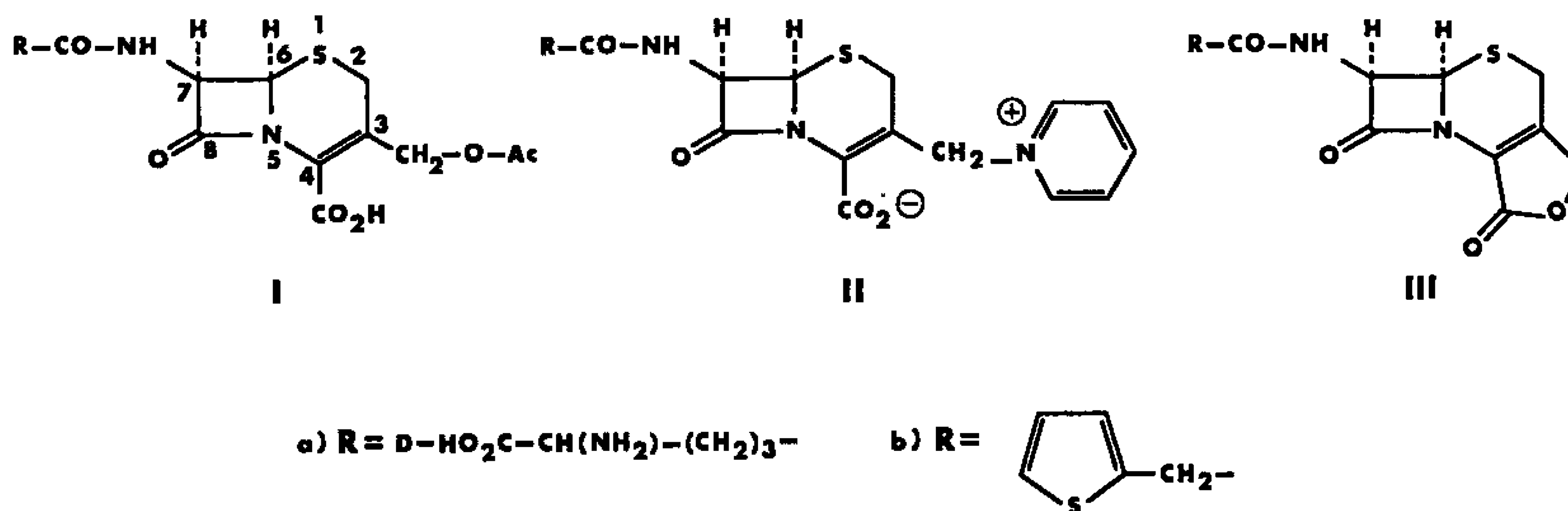
(*) Séance du 4 juillet 1966.
(1) P. Mesnard et J. F. Kergonou, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4446.

(Laboratoire de Chimie organique et Chimie analytique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, place de la Victoire, Bordeaux, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse de la* D, L-*désacétyl-céphalothine-lactone*. Note (*) de MM. **René Heymès**, **Gaston Amiard** et **Gérard Nominé**, présentée par M. Léon Velluz.

On connaît les nombreux travaux déjà effectués sur les céphalosporines C (I *a*), Ca (II *a*) et Cc (III *a*). Ces études ont notamment conduit à la connaissance de leurs propriétés antibiotiques, de leurs séparations, de leurs structures et de plusieurs analogues hémisynthétiques ([1]).

Plusieurs groupes de chercheurs [([2]), ([3]), ([4])], en s'inspirant des travaux de Sheehan relatifs à la pénicilline ([5]), avaient tenté, dès 1963, de réaliser la synthèse de la céphalosporine Cc (III *a*), dont la fonction γ-lactone

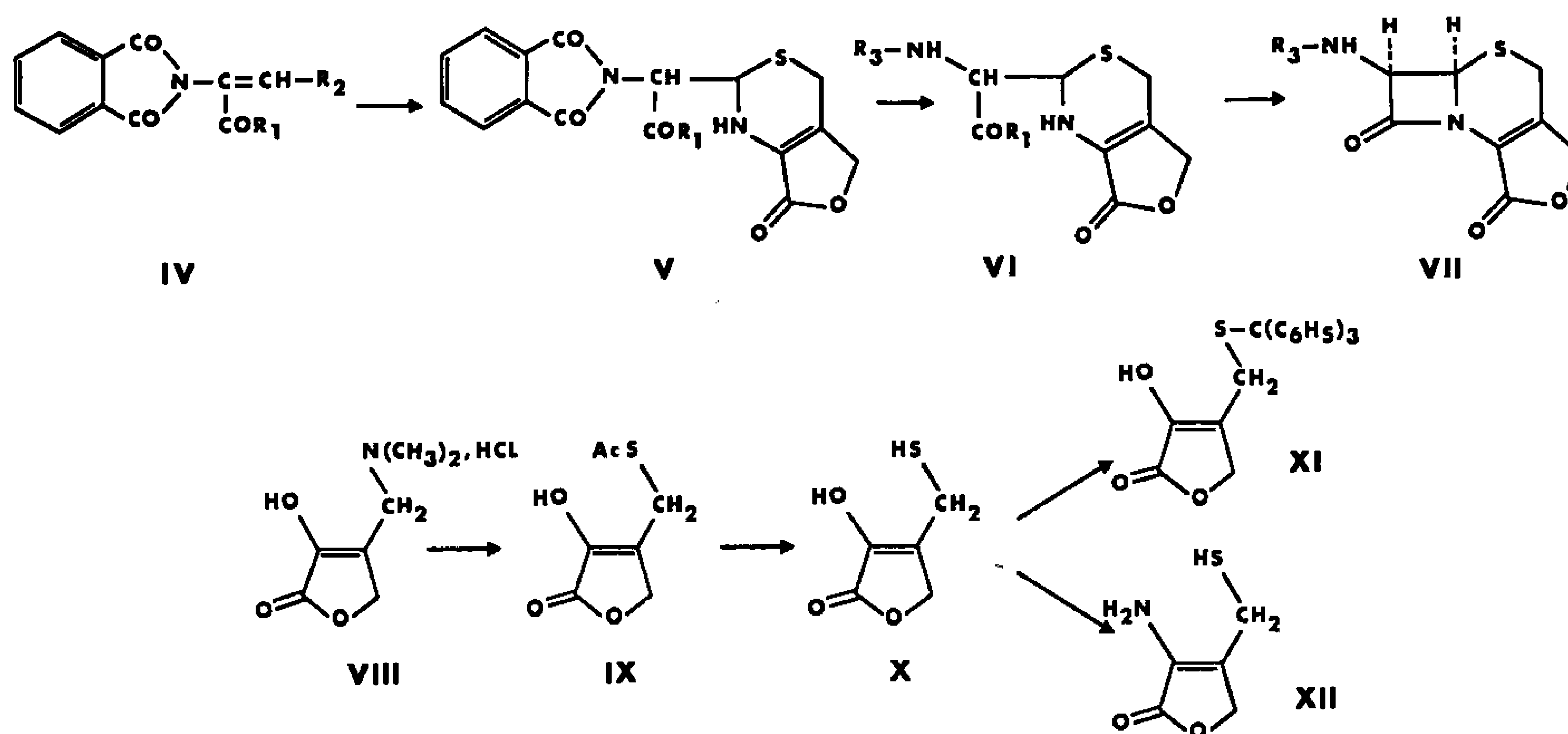


pouvait apporter un double avantage. En effet, cet arrangement protégeait à la fois le carboxyle et l'oxygène allylique, particulièrement labile sous forme d'hydroxyle ou d'acétoxyle; il fixait d'autre part la double liaison à la jonction des cycles dihydrothiazine et γ-lactone [*voir* schéma, (V)]. Toutefois ces auteurs n'ont pu, à notre connaissance, faire aboutir le projet. Leurs essais de formation du cycle dihydrothiazine par condensation de l'α-phtalimidomalonaldéhydate de *t*-butyle (IV, $R_1 =$ O-*t* Bu, $R_2 =$ OH) ([6]) avec la β-mercaptométhyl α-céto γ-butyrolactone (X), en présence d'ammoniac, se sont heurtés à la difficulté d'obtenir ce thiol à l'état libre et à son instabilité en milieu alcalin. Mais en outre, dans l'éventualité d'une réussite sur ce point, il restait à craindre que la cyclisation d'un dérivé de l'aminoacide (VI, $R_1 =$ OH) en β-lactame fût contrariée par le caractère ènaminique de l'azote de la dihydrothiazine. Il fallait enfin tenir compte de l'aléa stéréochimique qui avait contribué à faire écarter ce schéma des projets personnels de Woodward ([7]).

Cependant, ayant nous-mêmes surmonté ces différents obstacles, nous avons pu aboutir ainsi à une synthèse totale de la D, L-désacétyl-céphalothine-lactone (III *b*) ([8]), qui fait l'objet de la présente Note.

1. Nous avons préparé la β-acétylthiométhyl α-céto γ-butyrolactone (IX), F 78° [9], par action de l'acide thioacétique sur le chlorhydrate de β-diméthylaminométhyl α-céto γ-butyrolactone (VIII) [10]. Par une alcoolyse acide nous avons pu débloquer la fonction mercaptan en limitant les réactions secondaires gênantes. Nous n'avons pas cherché à cristalliser le thiol libre (X), trop instable, mais nous l'avons caractérisé séparément sous la forme de dérivé S-tritylé (XI), F 180°.

2. Nous avons dès lors envisagé l'accès au cycle dihydrothiazine par une voie inverse de celle qui avait été tentée sans succès par nos prédécesseurs.



Au lieu de faire réagir l'ammoniac sur la β-mercaptométhyl α-céto γ-butyrolactone (X), soit avant la condensation pour former la « céphalosporamine » (XII) [4b], soit seulement en présence de l'α-phtalimidomalonaldéhydate de *t*-butyle (IV, $R_1 = O\text{-}t\text{Bu}$, $R_2 = OH$), nous avons tout d'abord préparé l'ènamine de cet aldéhyde. Il suffit pour cela de le chauffer vers 60° avec de l'acétate d'ammonium dans le *t*-butanol à 50 % d'eau. L'ènamine (IV, $R_1 = O\text{-}t\text{Bu}$, $R_2 = NH_2$), F 130 puis 180°, peu alcaline, est ensuite condensée en toluène ou en benzène bouillant avec le thiol libre (X) pour former la dihydrothiazine (V, $R_1 = O\text{-}t\text{Bu}$) que nous avons obtenue sous ses deux formes racémiques diastéréoisomères (6 RS, 7 SR) [11], F 170° et (6 RS, 7 RS), F 215°.

3. Le β-lactame 6 H, 7 H-*cis* (VII) [8] a été obtenu par l'intermédiaire de l'acide N-tritylé (6 RS, 7 SR) [VI, $R_1 = OH$, $R_3 = (C_6H_5)_3C$].

A cet effet, on élimine tout d'abord le groupe phtaloyle de chacun des deux isomères (V, $R_1 = O\text{-}t\,\text{Bu}$) par traitement à l'hydrazine puis à l'acide chlorhydrique dilué pour obtenir les amino-esters (VI, $R_1 = O\text{-}t\text{Bu}$, $R_3 = H$) (6 RS, 7 SR), F 152° et (6 RS, 7 RS), F 138°. La libération du carboxyle en milieu acide selon la méthode usuelle provoque en même

temps l'épimérisation de l'isomère (6 RS, 7 RS). A partir des deux esters on n'obtient donc que l'aminoacide (6 RS, 7 SR) (VI, R_1 = OH, R_3 = H), F vers 230° (déc.), ce qui assure la stéréospécificité recherchée.

Le blocage de la fonction amine primaire par tritylation ([12]) fournit le tritylaminoacide (6 RS, 7 SR) [VI, R_1 = OH, $R_3 = (C_6H_5)_3C$], F vers 210-220° (déc.). La cyclisation en β-lactame de cet acide est difficile, l'ènamine du cycle dihydrothiazine étant moins nucléophile que l'amine secondaire de la thiazolidine de la pénicilline. Néanmoins, en utilisant le nitrométhane comme solvant et le dicyclohexylcarbodiimide comme agent d'activation, nous avons pu obtenir, après 78 h à température ambiante, un rendement voisin de 70 % en γ-lactone de l'acide D, L-7-tritylaminodésacétylcéphalosporanique [VII, $R_3 = (C_6H_5)_3C$] ([8]), F vers 150-160° (solvat méthanolique); spectre infrarouge (en $CHCl_3$), $\nu_{max}^{cm^{-1}}$: 1802, 1773 (γ-lactone et β-lactame), 1678 (C=C).

La détritylation en nitrométhane par l'acide chlorhydrique anhydre, à froid, nous a fourni avec un excellent rendement l'amine libre (VII, R_3 = H) ([8]), F 205-210° (déc.); spectre infrarouge (nujol), $\nu_{max}^{cm^{-1}}$: 3 390, 3 310 ($-NH_2$), 1780, 1740, 1660, 1610 (CO et C=C). L'acylation ultérieure par le chlorure de 2-thiényl acétyle a permis d'accéder facilement à la désacétyl-céphalothine-lactone racémique (III *b*) ([8]); spectre infrarouge (nujol), $\nu_{max}^{cm^{-1}}$: 1786, 1761 (γ-lactone, β-lactame), 1660, 1545 (—CO—NH—); R. M. N. ([13]) : en Hz, 212 ($-CH_2-CO-$ et $-CH_2-S$), 284 ($-CH_2-O-$), 284-289 (—S—CH—N), 328 multiplet (—NH—CH—CO), 388, 392, 412 (H du thiényle), 510-518 (—NH). Ce spectre s'est révélé finalement identique à celui de la lactone obtenue par traitement acide de la céphalothine hémisynthétique (I *b*) ([14]).

(*) Séance du 4 juillet 1966.

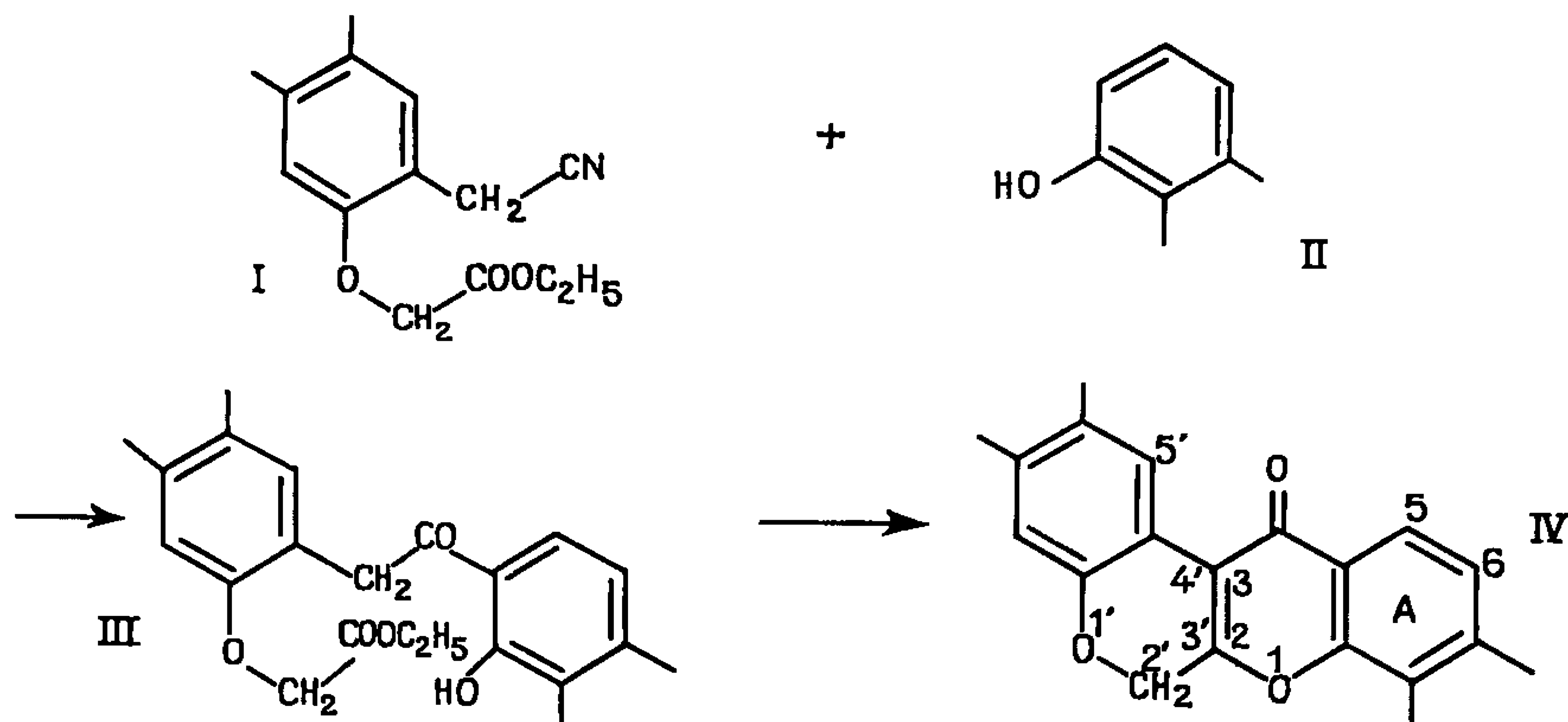
(1) *Cf.* E. P. ABRAHAM et G. G. F. NEWTON, *Advances in Chemotherapy*, 2, 1965, p. 23.
(2) G. C. BARRETT, V. V. KANE et G. LOWE, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 783.
(3) A. G. LONG et A. F. TURNER, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 421; D. M. GREEN, A. G. LONG, P. J. MAY et A. F. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 766.
(4) *a.* E. GALANTAY, A. SZABO et J. FRIED, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 415; *b.* E. GALANTAY, H. ENGEL, A. SZABO et J. FRIED, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3560.
(5) J. C. SHEEHAN et K. R. HENERY-LOGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2983.
(6) J. C. SHEEHAN, K. R. HENERY-LOGAN et D. A. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3292.
(7) R. B. WOODWARD, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 557.
(8) Cette formule ne représente que l'un des énantiomères.
(9) Cf. *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 15979 f.
(10) C. MANNICH et M. BAUROTH, *Ber.*, 57, 1924, p. 1108.
(11) Nomenclature selon R. S. CAHN, C. INGOLD et V. PRELOG, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 435.
(12) G. AMIARD, R. HEYMÈS et L. VELLUZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1464; L. ZERVAS et D. M. THEODOROPOULOS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1359.
(13) En diméthylsulfoxyde deutéré; 56,4 MHz; étalon interne : tétraméthylsilane.
(14) R. R. CHAUVETTE, E. H. FLYNN, B. G. JACKSON, E. R. LAVAGNINO, R. B. MORIN, R. A. MUELLER, R. P. PIOCH, R. W. ROESKE, C. W. RYAN, J. L. SPENCER et E. VAN HEYNINGEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3401.

(102, *route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse permettant d'accéder au squelette des roténoïdes.* Note (*) de MM. **Maurice Baran-Marszak, Jacques Massicot** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Maurice Fontaine.

En soumettant un mélange de chromanone-3 carbonate d'éthyle-4 et d'éther monométhylé de la résorcine à la condensation thermique, il se forme la méthoxy-7 (chromanno-3'.4')-2.3 chromone, qui comporte dans sa molécule le squelette doublement hétérocyclique des roténoïdes.

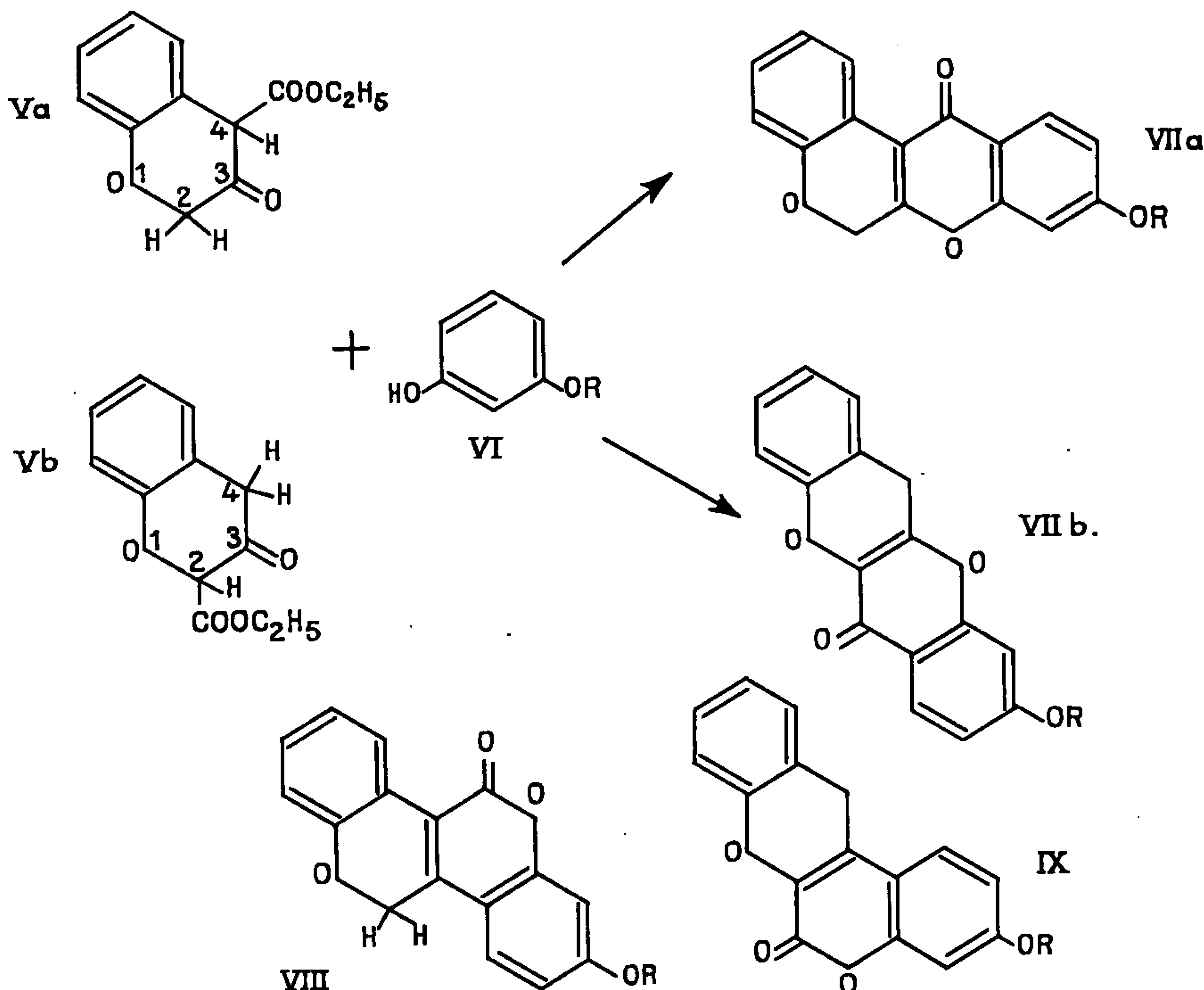
Les roténoïdes sont des substances hétérocycliques dérivées de la (chromanno-3'.4') chromone-2.3 (IV). Ce groupe de composés naturels comprend non seulement la roténone elle-même, insecticide bien connu, mais également ses analogues (elliptone, malaccol, sumatrol, pachyrrhizone, dégueline, toxicarol, téphrosine, etc.) qui ont été trouvés dans plus de 70 espèces de légumineuses et tout particulièrement dans le genre « Derris ». Les diverses techniques permettant d'accéder à ces substances dérivent généralement du procédé de synthèse totale que Robertson et coll. [1] ont préconisé pour la première fois en 1933, et qui consiste à faire réagir selon Hoesch l'acétonitrile d'un aryloxyacétate d'éthyle-2 (I) sur un phénol (II), conformément au schéma suivant :



On connaît actuellement plusieurs voies permettant de transformer les précurseurs du type (III) en des édifices du type (IV) qui sont propres aux roténoïdes [2]. La synthèse totale de la roténone elle-même a pu être réalisée par Matsui et coll. [3] grâce à une adaptation particulière de ce procédé général.

Partant du fait que le squellette (IV) est celui d'une chromone, et que beaucoup de chromones naturelles (surtout hydroxylées ou substituées sur le noyau A) sont maintenant facilement accessibles par condensation

thermique non catalysée [(4), (5)], nous avons essayé de chauffer ensemble la résorcine (VI : R = H) avec un chromanone-3 carbonate d'éthyle-4 (V*a*) dans l'espoir d'accéder à la substance (VII *a*) (R = H) de la façon suivante :



Dans ce cas particulier cependant, la condensation n'a pas abouti au résultat escompté, mais a donné lieu à la formation d'un mélange renfermant probablement les coumarines (VIII) et (IX) qui jusqu'ici n'ont pas encore pu être purifiées. Un tel comportement n'a d'ailleurs rien d'étonnant, compte tenu du fait que la résorcine et même la phloroglucine, présentent souvent de telles anomalies quand on les chauffe avec certains esters β-cétoniques (5). Il suffit parfois de remplacer dans les di- ou les polyphénols un ou plusieurs groupements OH libres par des méthoxyles, pour que l'orientation de la réaction redevienne normale. C'est la raison pour laquelle, dans une deuxième série d'expériences, nous avons combiné thermiquement l'ester (V*a*) avec l'éther monométhylé de la résorcine (VI : R = CH_3), ce qui nous a permis de préparer aisément le roténoïde (VII *a*) (R = CH_3) dont les propriétés sont tout à fait en accord avec la structure indiquée.

La préparation s'effectue par chauffage pendant 2 h 30 mn à 150-160° sous vide et en atmosphère d'azote de 0,015 moles de (V*a*) et 0,023 moles de (VI); on obtient un produit qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 166-168°.

Analyse : $C_{17}H_{12}O_4$; calculé; %, C 72,85; H 4,32 ; O 22,84;trouvé %, C 72,33 et 72,44; H 4,24 et 4,52; O 22,49 et 22,77.

Spectre infrarouge : un pic à 1645 cm^{-1}, caractéristique des chromones.

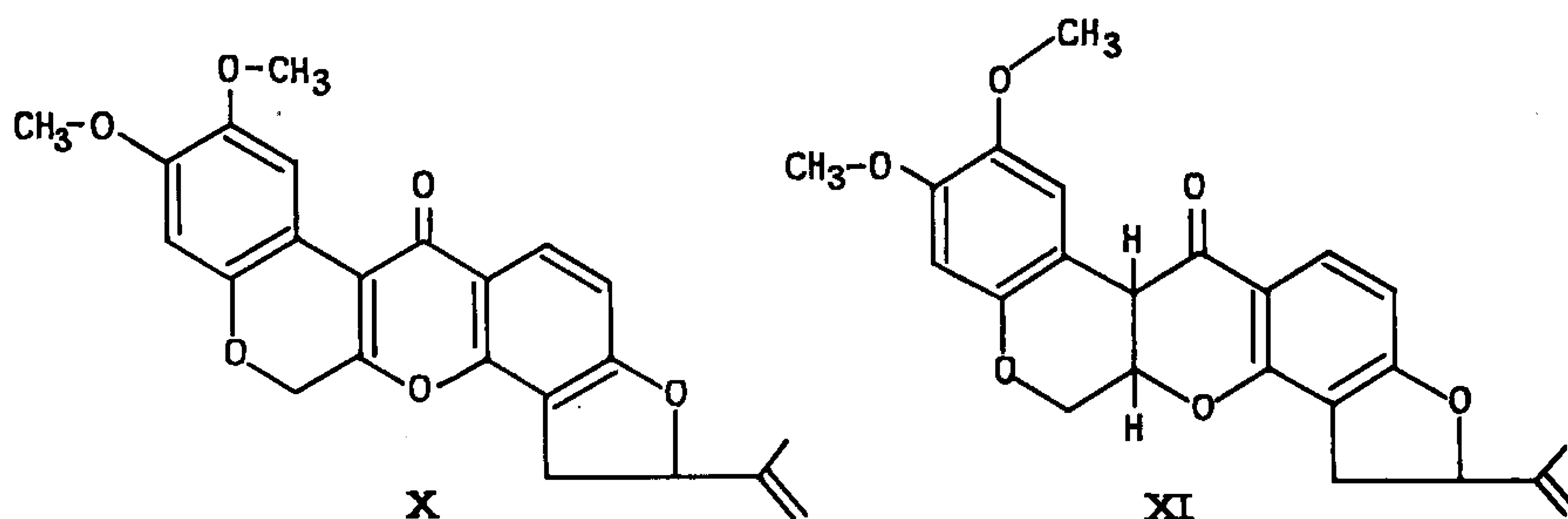
Spectre de R. M. N. (dans $CDCl_3$, par rapport au T. M. S. pris comme référence interne) : OCH_3 à $3,86.10^{-6}$; OCH_2 à $4,98.10^{-6}$.

5 protons aromatiques entre 6,75 et $7,30.10^{-6}$.

1 proton à $8,2.10^{-6}$ (doublet, J = 8 c/s, donc couplage ortho).

1 proton à $8,8.10^{-6}$ (quadruplet, J = 8 et 3 c/s, couplage ortho et méta).

Le déblindage particulièrement marqué de ces deux protons aromatiques est en accord avec la formule (VII *a*) dans laquelle H-5′ et H-5 se trouvent au voisinage du CO, alors que dans la formule (VII *b*) un seul hydrogène aromatique subirait l'influence du groupement carbonyle.



Les constantes de couplage permettent d'identifier les deux protons (H-5′ à $8,8.10^{-6}$ et H-5 à $8,2.10^{-6}$) et de confirmer la position du méthoxyle.

Dans la déhydrodégueline, roténoïde ayant le même squelette de base mais des substituants différents sur les noyaux aromatiques, les protons 1 et 11 [correspondant aux protons 5′ et 5 de la formule (IV)] sont également fortement déblindés, puisqu'ils apparaissent à 8,40 et $7,96.10^{-6}$ (6).

Remarquons également que les deux coumarines (VIII) et (IX) ($R=CH_3$) qui auraient pu théoriquement se former dans la condensation, auraient eu respectivement un et zéro proton aromatique soumis à l'influence déblindante du CO, ce qui confirme les résultats des spectres infrarouges concernant la nature γ-pyronique du produit que nous avons obtenu.

L'ester (V*a*) a été préparé selon la méthode de cyclisation de Dieckmann. D'après N. S. Vulfson et N. Podrezova (7), cet ester serait une substance pure, mais nous avons pu montrer par spectrométrie infrarouge et R. M. N., qu'il s'agit en réalité d'un mélange renfermant une proportion non négligeable (30 à 50 %) de chromanone-3 carbonate d'éthyle-2 (V*b*), qu'il ne nous a pas été possible jusqu'à maintenant de séparer par cristallisation ou par chromatographie.

Spectres de R. M. N. dans CCl_4 (les deux fonctions cétones sont totalement énolisées).

(V*a*) OH à $12,93.10^{-6}$; Ar-CH à $4,60.10^{-6}$.

(V*b*) OH à $10,53.10^{-6}$; OCH—C=C à $3,63.10^{-6}$.

On pouvait donc s'attendre, par chauffage avec l'*o*-méthylrésorcine, à l'obtention d'un mélange renfermant, en plus du composé (VII *a*) escompté, son isomère (VII *b*). Pour le moment, nous ne savons pas encore si un tel isomère apparaît effectivement au cours de la synthèse. S'il se forme, il faut admettre qu'il est plus soluble dans l'alcool que le composé (VII *a*), et que, de ce fait, il reste en solution dans les eaux-mères de cristallisation de ce dernier.

La généralisation de cette nouvelle méthode est actuellement en cours au laboratoire [8]. Elle doit en principe aboutir à la synthèse de la déhydroroténone (X). La réduction de la double liaison en 2-3 dans cette molécule étant décrite dans la littérature [3], il en résulterait ainsi une nouvelle voie d'accès à la roténone (XI) par synthèse totale.

(*) Séance du 20 juin 1966.

(1) A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 489.
(2) F. B. La Forge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3040.
(3) M. Miyano, A. Kobayashi et M. Matsui, *Agr. and Biol. Chem.*, 25, 1961, p. 673.
(4) D. Molho et P. Vercier, *Comptes rendus*, 232, 1961, p. 1488.
(5) M. Guyot et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2558.
(6) L. Crombie et J. W. Lowen, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 776.
(7) N. S. Vulfson et N. Podrezova, *Zh. obsheh. Khim.*, 32, 1962, p. 3019 et 33, 1963, p. 3888.
(8) M. Baran Marszak, *Thèse de Doctorat* (en préparation).

(*Laboratoire de Chimie*
du Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue Buffon, Paris*, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la pyrolyse de l'oxalate ferreux dihydraté.* Note (*) de Mlle **Denise Vigouroux**, MM. **Jean-Paul Auffredic**, **Claude Carel** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous nous sommes intéressés à la décomposition thermique de l'oxalate ferreux dihydraté obtenu par double décomposition entre le sel de Mohr et l'oxalate d'ammonium les plus purs. Après lavage soigné puis séchage à l'étuve vers 105°C, le sel obtenu, objet de tous nos essais, a la composition pondérale suivante :

	Fe.	C.	H.	O.
Taux calculés	31,04	13,35	2,24	53,36
» obtenus	30,90	13,58	2,19	53,33

Comme d'habitude l'oxygène n'a été dosé que par différence.

1. *Analyse thermogravimétrique.* — Nous avons chauffé divers échantillons issus de la provision d'oxalate ferreux dihydraté défini ci-dessus, dans une thermobalance Chévenard du modèle le plus simple construite par A.D.A.M.E.L., en faisant varier les conditions opératoires comme l'ont recommandé M. Guichard [1] et l'un de nous [2]. Nous avons fait varier :

1° la nature et le débit du courant gazeux dans lequel est produite la pyrolyse (air, azote sec et gaz carbonique, avec des débits compris entre 6 et 24 l/h);

2° la masse de matière employée (comprise entre 50 et 500 mg);

3° la vitesse de chauffage du four (comprise entre 10 et 150°C/h).

Nous nous sommes efforcés de voir si, dans certaines conditions, l'oxalate ferreux dihydraté ne donnerait pas d'abord de l'oxalate ferreux anhydre, puis du carbonate ferreux et finalement du protoxyde de fer ou wüstite comme terme de décomposition.

Nous avons constaté que tous les facteurs mis en jeu ont une influence certaine sur la forme des thermogrammes enregistrés. Dans le cadre de cette Note, il est impossible de préciser le sens et la grandeur de cette influence pour chaque facteur et encore moins les interférences multiples de plusieurs facteurs agissant simultanément.

A titre indicatif, les figures 1 et 2 donnent chacune deux thermogrammes que nous estimons parmi les plus intéressants.

La figure 1 donne deux thermogrammes utilisant 500 mg de matière chauffée dans un courant d'azote de 21 l/h, avec des vitesse de chauffage différentes, de 30°C/h pour la courbe 1 et 10°C/h pour la courbe 2.

Nous avons indiqué sur la figure 1 le niveau horizontal auquel correspondrait l'obtention de l'oxalate ferreux anhydre. Comme celui-ci commence à se décomposer dès cette obtention vers 155°C, sur le thermogramme, on n'observe pas un palier mais seulement un point d'inflexion. A la vitesse de chauffage de 30°C/h, sur la courbe 1, l'ordonnée de ce point d'inflexion correspond très sensiblement à la valeur théorique caractéristique de l'oxalate ferreux anhydre; la tangente en ce point à la courbe 1 est pratiquement horizontale. Au contraire, avec la vitesse plus faible de 10°C/h, sur la courbe 2, le point d'inflexion est nettement abaissé et

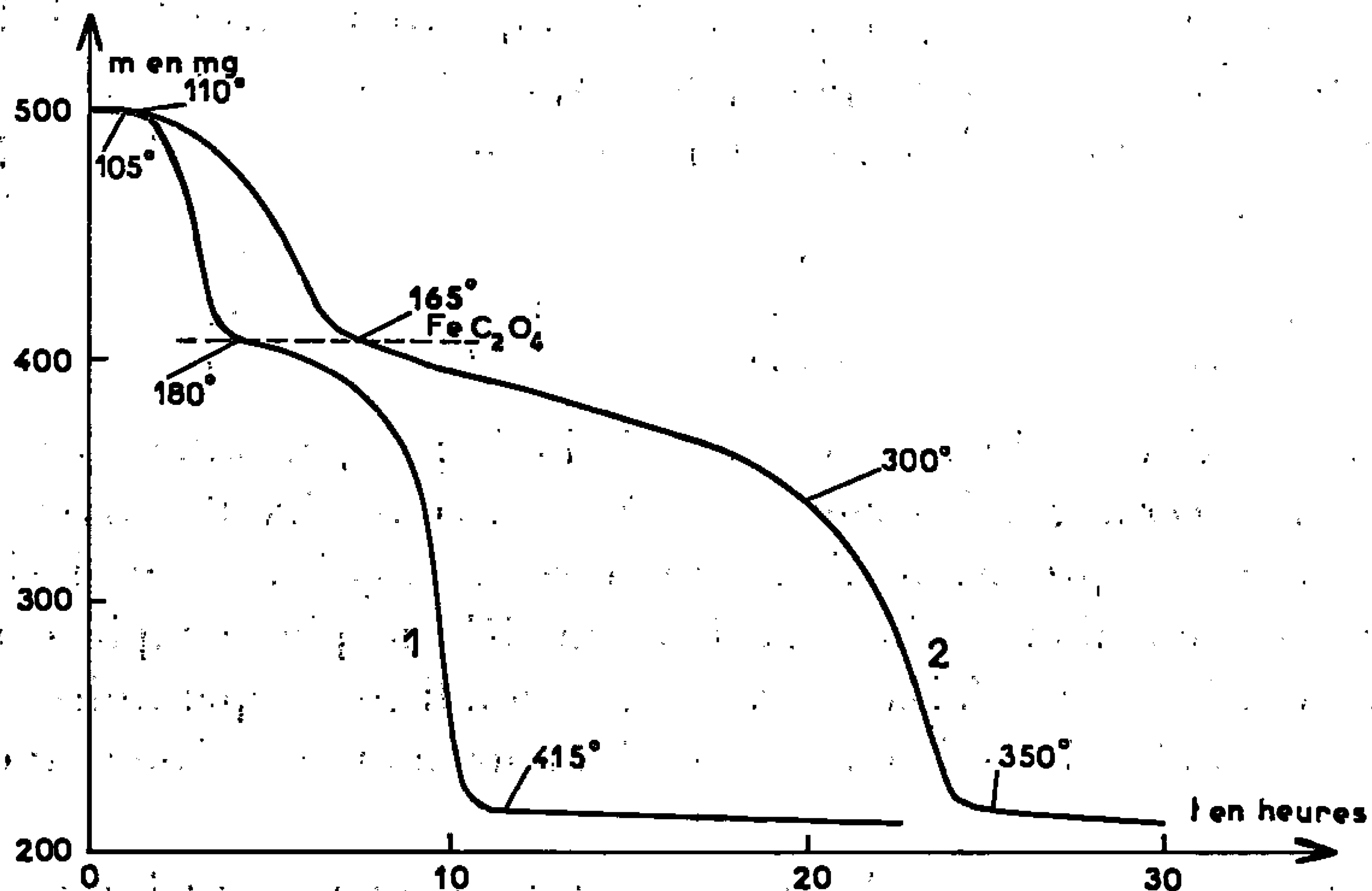


Fig. 1. — Pyrolyse de 500 mg d'oxalate ferreux dihydraté dans un courant d'azote. La courbe 1 a été obtenue avec une vitesse de chauffage de 30°C/h et la courbe 2, avec une vitesse de chauffage de 10°C/h. L'horizontale en tirets indique la masse correspondant à l'oxalate ferreux anhydre.

la tangente à la courbe en ce point n'est plus horizontale : un chauffage plus lent donne à la matière plus de temps pour se décomposer, pour une même élévation de température.

On notera que sur les deux courbes de la figure 1, le carbonate ferreux ne se marque pas, même de façon fugitive. Enfin, le palier final est court aux faibles vitesses de chauffage. Comme la décomposition se termine bien au-dessous de 590°C ([3]), on peut penser que l'oxyde ferreux, même s'il a tendance à se produire, se dismute en fer et magnétite. D'autre part, après un court palier de masse, celle-ci augmente légèrement avec transformation au moins partielle du produit final primitif en oxyde ferrique : le tube laboratoire étant ouvert à l'air pour l'évacuation des produits de décomposition, il est probable qu'un peu d'oxygène diffuse par la petite ouverture vers la matière en l'oxydant.

La figure 2 donne deux autres thermogrammes portant sur 300 mg d'oxalate ferreux dihydraté, chauffé dans un courant de gaz carbonique de 12 l/h pour la courbe 1 et de 24 l/h pour la courbe 2, avec la même vitesse de chauffage de 10°C/h. L'augmentation de débit n'a guère d'influence sur la température à laquelle se marque l'oxalate ferreux anhydre mais elle relève l'ordonnée du point d'inflexion caractéristique de sa formation transitoire. Cette augmentation de débit semble faciliter l'apparition fugitive du carbonate ferreux qui pourrait être indiqué par le second point d'inflexion à tangente non horizontale de la courbe 2 dont l'ordonnée est

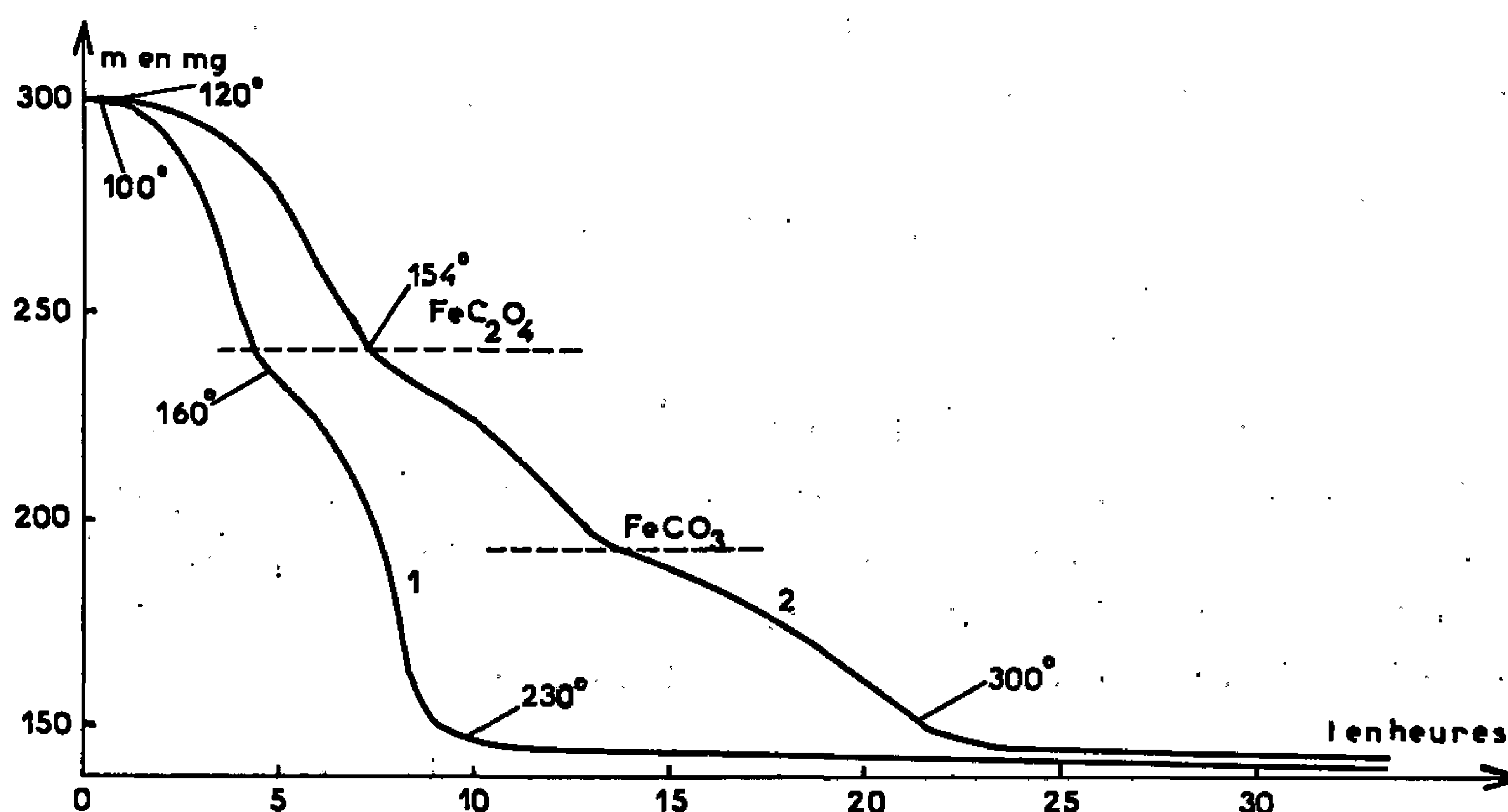


Fig. 2. — Pyrolyse de 300 mg d'oxalate ferreux dihydraté chauffé à la vitesse de 10°C/h, dans un courant de gaz carbonique. La courbe 1 correspond à un débit de 12 l/h et la courbe 2, à un débit de 24 l/h. L'horizontale supérieure en tirets correspond à la masse de l'oxalate ferreux anhydre et l'horizontale inférieure en tirets, à la masse du carbonate ferreux.

voisine de celle qui correspondrait au carbonate ferreux. L'élimination des dernières traces de produits de décomposition est très lente dans le gaz carbonique. D'autre part, celui-ci conduit toujours à la formation d'oxyde ferrique, terme attendu dans ce cas.

Ces résultats complètent ceux de J. Robin [4] et ceux de A. Boullé et J. L. Dorémieux [5].

2. *Obtention de l'oxalate ferreux anhydre.* — Les résultats précédents nous ont guidés pour essayer de préparer l'oxalate ferreux anhydre. Nous avons d'abord reproduit l'essai représenté par la courbe 1 de la figure 1, en l'arrêtant à la température du point d'inflexion, soit 155°C. Nous avons obtenu un produit très mal cristallisé. Nous avons pensé qu'un chauffage plus long à température un peu plus basse permettrait peut-être d'obtenir un produit mieux cristallisé. Nous avons recommencé l'expérience en arrêtant l'élévation de température à 145°C et en laissant

le produit à cette température jusqu'à ce que la perte de masse corresponde à la perte théorique : le corps ainsi préparé s'est révélé un peu plus satisfaisant, encore qu'imparfaitement cristallisé.

3. *Étude radiocristallographique.* — En utilisant une anticathode de fer, nous avons obtenu le spectre Debye et Scherrer de l'oxalate dihydraté que nous avons préparé. Les distances interréticulaires déduites du spectre direct sont les suivantes :

d (Å)	4,84	3,84	3,12	2,60	2,37	2,25	2,12	2,01
$\frac{I}{I_0}$	100	11	23	8	3	2	8	8
d (Å)	1,88	1,82	1,61	1,56	1,52	1,49	1,48	1,39
$\frac{I}{I_0}$	2,5	2,5	2	1	2,5	1	—	—

et celles qui sont déduites du spectre en retour :

d (Å)	1,363	1,334	1,305	1,282	1,267	1,256	1,235	1,201	1,186	1,145

Ces résultats ne s'accordent que partiellement avec ceux de J. Robin [4].

Nous avons de même soumis l'oxalate ferreux anhydre préparé comme nous l'avons exposé ci-dessus, à l'analyse radiocristallographique. Le corps étant mal cristallisé, les raies du spectre sont bien moins nettes. Nous avons tout de même pu déterminer les distances interréticulaires suivantes :

d (Å)	3,69	2,63	2,41	2,34	2,19	1,84	1,76
$\frac{I}{I_0}$	100	1	67	73	41	23	54

Dans ce second cas, les intensités relatives sont données à titre indicatif, avec une erreur relative d'environ 30 %.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) M. Guichard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1935, p. 539 et *Ann. Chim.*, 11e série, 9, 1938, p. 323.
(2) P. Vallet, *Ann. Chim.*, 11e série, 7, 1937, p. 298.
(3) P. Vallet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4396.
(4) J. Robin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 1078.
(5) A. Boullé et J. L. Dorémieux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2211; J. L. Dorémieux et A. Boullé, *Ibid.*, 250, 1960, p. 3184.

(*Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les interactions entre le pyrrole et diverses bases organiques.* Note (*) de MM. **Daniel-Marcel Bertin** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Pascal.

Après avoir communiqué les valeurs des moments électriques du pyrrole et du méthyl-N pyrrole au sein de divers solvants (dont certains polaires) on indique les valeurs des constantes et des moments des complexes que forme le pyrrole avec certaines bases organiques. Des conformations plausibles sont proposées pour ces complexes.

Par son caractère légèrement acide ([1]) et faiblement basique [$pK_a = -0,27$ ([2])] le pyrrole est apte à donner des complexes par liaison hydrogène avec les bases et avec les acides, en particulier avec lui-même ([3]). Le méthyl-N pyrrole ne possédant pas de liaison acide ne peut s'associer qu'avec les acides.

Ces deux molécules étant planes, de symétrie C_{2v}, la liaison N—A (A = H ou Me) est située dans le plan du radical pyrryle [([4]), ([5])]. Leur moment dipolaire, collinéaire avec l'axe de la liaison N—A, est dirigé de A vers N.

Dans le présent travail, après avoir mesuré au sein de divers solvants polaires ou non, les moments électriques du pyrrole et du méthyl-N pyrrole, nous avons déterminé, par la méthode décrite par Cleverdon, Collins et Smith ([6]), les constantes et les moments des complexes que forme le pyrrole avec certaines bases. Le méthyl-N pyrrole n'est susceptible de donner avec les bases que des complexes peu stables du type « dipôle-dipôle ». Le pyrrole serait apte à former avec les bases les deux types de complexes, par interaction dipôle-dipôle et par liaison hydrogène.

Dans les tableaux I et II nous avons groupé les valeurs des moments électriques, déterminés à 25°C dans divers solvants, du pyrrole, du méthyl-N pyrrole et des « bases » étudiées [1 debye (D) = 10^{-18} C. G. S. é. s.].

Le pyrrole étant légèrement autoassocié en solution ([3]) nous avons, pour obtenir des valeurs précises des polarisations extrapolées pour la dilution infinie de ce soluté, examiné des solutions ternaires dont la concentration massique en acide ne dépassait pas 0,015. La concentration maximale en base des solvants binaires (base-solvant) était égale à la valeur w'_B indiquée.

Le tableau III rassemble les valeurs des constantes et des moments des complexes (1 : 1) que donnent le pyrrole et le méthyl-N pyrrole avec les bases citées.

L'examen des valeurs des moments dipolaires des complexes indique qu'ils ont les conformations préférentielles suivantes.

Le complexe pyrrole...acétone a une conformation (de moment calculé : 3,86 D) dans laquelle l'axe binaire de la molécule de pyrrole est colli-

TABLEAU I.

Solvant.	μ (pyrrole) (D).	Solvant.	μ (méthyl-N pyrrole) (D).
Gaz	1,84 ([a])	Gaz	2,11 ([d])
Liquide	1,52 ([b])	Liquide	1,70
Cyclohexane	1,74	Cyclohexane	1,95 ([c])
Décaline	1,69		
CCl_4	1,77 ([c])	CCl_4	1,92 ([c])
CS_2	1,66		
Benzène	1,84 ([c])	Benzène	1,98 ([c])
Tétraline	1,68	Tétraline	1,69
Dioxanne	2,09 ([c])	Dioxanne	2,03 ([c])
Triéthylamine	2,98	Triéthylamine	1,91
Méthyl-N pyrrole	1,22	Pyrrole	1,32

([a]) *Voir* la référence ([7]).
([b]) Calculé par application de l'équation de Onsager ([8]).
([c]) Litt. : *cf.* ([7]) et ([3]).
([d]) *Voir* ([3]).

TABLEAU II ([a]).

Base.	μ (cyclohexane) (D).	μ (CCl_4) (D).	μ (benzène) (D).	μ (dioxanne) (D).
Acétone	2,58	2,77	–	–
Dioxanne	0,35	–	–	–
Acétonitrile	–	3,33	3,40	–
Propionitrile	3,50	3,40	–	–
Benzonitrile	4,05	–	–	–
s-Collidine	2,08	2,25	–	–
Triéthylamine	0,68	–	0,92	1,10

([a]) Pour les valeurs citées dans la bibliographie, *voir* ([7]) et ([3]).

TABLEAU III.

Soluté.	Base.	w'_B ([a]).	Solvant.	K ([b]) (l/mole).	μ (complexe ([c])) (D).
Pyrrole	Acétone	0,04	C_6H_{12}	5,3	3,67
	»	0,04	CCl_4	3,1	3,69
	Dioxanne	0,07	C_6H_{12}	1,7	2,16
	Acétonitrile	0,01	CCl_4	3,5	3,95
	Propionitrile	0,02	C_6H_{12}	10,8	4,05
	Benzonitrile	0,06	»	6,4	4,61
	Méthyl-N pyrrole	0,10	»	0,75	2,45
	s-Collidine	0,07	»	3,9	4,63
	»	0,05	CCl_4	2,5	4,07
	Triéthylamine	0,07	C_6H_{12}	3,2	3,12
	»	0,08	C_6H_6	1,7	3,10
	»	0,07	Dioxanne	2,2	3,17
Méthyl-N pyrrole	Acétone	0,05	C_6H_{12}	3,4	2,99
	Propionitrile	0,02	»	1,6	3,47

([a]) Valeurs arrondies (connues en réalité avec cinq décimales).
([b]) Erreur relative sur K : estimée à 10 %.
([c]) Erreur absolue sur μ : de l'ordre de ±0,05 D.

néaire avec celui de l'orbitale hybridée sp^2 occupée par une des paires libres de l'oxygène. Le complexe par interaction dipôle-dipôle entre le méthyl-N pyrrole et l'acétone serait, en raison des formes (allongée et aplatie) de ces deux molécules, un complexe « tête-bèche » (+ —, + —) de grande flexibilité.

Les complexes pyrrole...nitriles ont des moments (3,95, 4,05 et 4,61 D) très inférieurs à ceux (5,10, 5,24 et 5,75 D) calculés pour des complexes où la liaison hydrogène serait « linéaire » de type *n* (C≡N...H—N). A côté de ces complexes il y aurait des complexes flexibles de forme « astatique », par interaction dipôle-dipôle. Les moments de ces derniers étant relativement grands (estimé à 3,5 D, pour le complexe pyrrole...propionitrile, supposé égal à celui du complexe de ce type méthyl-N pyrrole...propionitrile) et leur constante relativement petite (de l'ordre de 1,6 l/mole), il faut admettre la formation, en quantités importantes, de complexes de forme « orthogonale » dans lesquels la liaison hydrogène est de type π, complexes ayant pour moments respectifs 3,77, 3,91 et 4,41 D ([9]).

Les complexes pyrrole...*s*-collidine et pyrrole...triéthylamine ont une forme linéaire [N—H...N (base)]. Dans ce dernier cas la constante est plus faible en solutions benzénique et dioxannique, sans doute parce qu'une partie des molécules de l'acide est « combinée » avec le solvant ([10]). Pour l'interaction entre le pyrrole et le benzène, *voir* ([11]).

Une interprétation plus complète des données expérimentales communiquées dans cette Note fera l'objet d'une publication ultérieure ([12]).

(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) *Voir* G. W. WHELAND, *The Theory of Resonance and its Applications to Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1944, p. 171.

([2]) N. NAQVI et Q. FERNANDO, *J. Org. Chem.*, 55, 1960, p. 551.

([3]) M. GOMEL et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2200.

([4]) B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN et J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 720.

([5]) L. V. VILKOV, P. A. AKISHIN et V. L. PRESNJAKOVA, *Zh. Strukt. Khim. S. S. S. R.*, 3, 1962, p. 5.

([6]) D. CLEVERDON, G. B. COLLINS et J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4499.

([7]) A. L. MC CLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co, San Francisco et Londres, 1963.

([8]) L. ONSAGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1486.

([9]) *Voir* H. LUMBROSO, *J. Chim. phys.*, 61, 1964, p. 132.

([10]) CL. PIGENET et H. LUMBROSO, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 122.

([11]) N. FUSON, P. PINEAU et Mlle M.-L. JOSIEN, *J. Chim. phys.*, 55, 1958, p. 454.

([12]) D. M. BERTIN, *Thèse Doct. Sc. phys.* (en cours de rédaction).

(Laboratoire de Chimie générale,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation physique des propriétés partielles molaires.* Note (*) de M. **Marius Chemla**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des mesures directes de mobilités ioniques dans des systèmes de sels fondus permettent de calculer les conductibilités molaires effectives des sels constitutifs. Les valeurs trouvées diffèrent sensiblement des conductibilités partielles molaires déduites des variations de la conductivité en fonction de la composition. Une hypothèse est émise, selon laquelle les propriétés molaires effectives peuvent être différentes des dérivées partielles définies en thermodynamique. Cette hypothèse est étendue à l'interprétation du volume partiel molaire.

Au cours de récentes expériences [1], nous avons pu déterminer, par l'emploi d'isotopes, les mobilités ioniques dans des systèmes binaires de nitrates alcalins fondus : NO_3Na-NO_3K, NO_3K-NO_3Li. A partir des valeurs expérimentales obtenues, u_{Na}, u_{Li}, u_K, u_{NO_3}, il est possible de calculer les conductibilités molaires effectives des sels constitutifs à partir de la définition $\Lambda = F(u + v)$. Ainsi, pour un mélange NO_3Na-NO_3K de composition c, la conductibilité molaire effective du nitrate de sodium sera égale à $\Lambda_{NO_3Na} = F(u_{NO_3} + u_{Na})$, les mobilités u_{NO_3} et u_{Na} étant mesurées dans le mélange de composition c. Nos mesures permettent donc d'établir le tableau I donnant les conductibilités molaires de NO_3Na et NO_3K pour différents mélanges NO_3Na-NO_3K à la température de 400°C.

Tableau I.

	Pourcentage pondéral de NO_3K.				
	0 (NO₃Na pur).	25.	50.	75.	100 (NO₃K pur).
Λ_{NO_3Na}	65,2	59,0	54,1	48,8	44,4
Λ_{NO_3K}	63,2	57,4	53,5	49,3	46,1

Ce tableau fait apparaître, comme nous l'avions précédemment signalé, une inversion de l'ordre des conductibilités molaires en fonction de la composition du liquide.

D'autre part, Doucet et Bizouard [2], ayant effectué des mesures de conductibilité électrique des mélanges NO_3Na-NO_3K, indiquent qu'il est possible de calculer les conductibilités partielles molaires des constituants à partir de la variation de la conductibilité du mélange en fonction de la composition. La méthode dite de la tangente appliquée aux données de Bizouard [3] aboutit, à 400°C, aux valeurs reportées sur le tableau II.

Tableau II.

	Pourcentage pondéral de NO_3K.				
	0 (NO₃Na pur).	25.	50.	75.	100 (NO₃K pur).
$\bar{\Lambda}_{NO_3Na}$	65,0	64,1	62,4	60,5	57,6
$\bar{\Lambda}_{NO_3K}$	35,2	39,8	42,8	44,7	45,6

Quoique les calculs précédents aient été effectués sans rechercher une grande précision, il apparaît, entre les valeurs des tableaux I et II, des écarts considérables qui ne peuvent pas être attribués à des erreurs expérimentales.

Tout d'abord, il convient de rechercher la signification physique des conductibilités partielles molaires calculées par Doucet et Bizouard. Pour cela, on définit une fonction, $\Lambda(N_1, N_2)$, qui est la conductibilité électrique d'un système constitué de deux électrodes planes de grande surface, distantes de 1 cm, et enserrant entre elles une quantité de liquide correspondant à N_1 moles de NO_3Na et N_2 moles de NO_3K. Il est évident que, si la quantité de liquide est doublée à composition constante, la conductibilité est doublée; en sorte qu'on peut écrire l'équation

$$\Lambda(kN_1, kN_2) = k\Lambda(N_1, N_2).$$

Il s'ensuit que Λ est une grandeur extensive et qu'on peut définir, selon Lewis, des conductibilités partielles molaires :

$$\overline{\Lambda}_1 = \frac{\partial\Lambda}{\partial N_1} \quad \text{et} \quad \overline{\Lambda}_2 = \frac{\partial\Lambda}{\partial N_2}.$$

Ces deux grandeurs ne dépendent que du rapport N_1/N_2 et sont reliées à la conductibilité totale par la relation

$$\Lambda(N_1, N_2) = N_1\overline{\Lambda}_1 + N_2\Lambda_2.$$

Une hypothèse qui permet d'expliquer les écarts observés, consiste à admettre que les conductibilités partielles molaires $\overline{\Lambda}_1$ et $\overline{\Lambda}_2$ ne sont que des dérivées partielles correspondant aux variations des grandeurs macroscopiques, et qu'elles sont différentes des grandeurs effectives caractérisant les particules individuelles. Ainsi les conductibilités molaires effectives Λ_1 et Λ_2 mesurées directement, à l'aide d'isotopes par exemple, sont, elles aussi, des grandeurs qui dépendent seulement du rapport N_1/N_2 et doivent obéir à l'identité suivante, quels que soient N_1 et N_2 :

$$\Lambda(N_1, N_2) = N_1\overline{\Lambda}_1 + N_2\overline{\Lambda}_2 \equiv N_1\Lambda_1 + N_2\Lambda_2.$$

La même distinction pourrait alors être étendue aux autres grandeurs partielles molaires. Par exemple, si $V(N_1, N_2)$ est le volume total d'un mélange binaire à température et pression constantes, les volumes partiels molaires $\overline{V}_1 = \partial V/\partial N_1$ et $\overline{V}_2 = \partial V/\partial N_2$ seraient aussi des grandeurs macroscopiques qui ne préjugent pas de l'encombrement réel des molécules dans le mélange. On sait par exemple que, dans le cas de solutions aqueuses diluées de SO_4Mg, le volume partiel molaire $\overline{V}_2$ de SO_4Mg est négatif [4] et il est difficile de concevoir que des ions SO_4^{--} et Mg^{++} puissent effectivement occuper un volume négatif.

Nous pensons qu'il est possible de définir, comme précédemment, des volumes molaires effectifs V_1 et V_2 obéissant à l'identité

$$V(N_1, N_2) = N_1\overline{V}_1 + N_2\overline{V}_2 \equiv N_1 V_1 + N_2 V_2. \tag{1}$$

Les quatre grandeurs $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$, V_1, V_2 ne dépendent que du rapport N_1/N_2. Ainsi, si l'on pose

$$V_1 = \overline{V}_1 + \varphi_1,$$
$$V_2 = \overline{V}_2 + \varphi_2,$$

les fonctions φ_1 et φ_2 ne dépendent que du rapport N_1/N_2; et l'application de l'identité (1) conduit à la relation $\varphi_2 = -(N_1/N_2)\varphi_1$.

Ces grandeurs molaires effectives, qui présentent la particularité de ne pas être assujetties à la relation de Gibbs-Duhem, pourraient être atteintes directement par des mesures physiques et contribueraient à une meilleure connaissance des interactions ioniques ou moléculaires dans les solutions.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) F. Lantelme et M. Chemla, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2200.
(2) Y. Doucet et M. Bizouard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1328.
(3). M. Bizouard, *Ann. Phys.*, 1961, p. 851.
(4) G. N. Lewis et Randall, *Thermodynamics*, 2e éd., 1961, p. 206.

(*Laboratoire de Chimie isotopique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Bâtiment 490-495, *Essonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la réduction électrochimique de l'hexachlororhénate de potassium.* Note (*) de M. **Maurice Gross**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié, par polarographie et par coulométrie, le nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction électrochimique de l'ion $ReCl_6^{2-}$, en présence de KCl et de Na_2SO_4 utilisés comme sels de fond. Nous avons montré que le courant limite observé sur la vague polarographique est un courant de pure diffusion.

Malgré des résultats déjà donnés [(1), (2)] la nature des produits (3) demeure controversée et les mécanismes de la réaction ne sont pas connus.

Pour préciser les mécanismes, nous avons tout d'abord déterminé par polarographie le nombre d'électrons échangés. Nous avons opéré selon un montage classique à trois électrodes, l'électrode auxiliaire étant constituée par une nappe de mercure. Les expériences ont été effectuées dans une cellule thermostatée à 25°C (± 0,1°C), sous atmosphère d'azote U. Nous avons étudié la variation du courant limite i_{lim} de la vague polarographique, en fonction de la concentration en $ReCl_6^{2-}$, successivement en présence de deux électrolytes supports en solution aqueuse :

— solution HCl + KCl, de force ionique 0,455 et de pH 2,13;
— solution $SO_4Na_2 + SO_4H_2$, de force ionique 0,653 et de pH 2,36.

Les milieux acides évitent l'hydrolyse de l'ion $ReCl_6^{2-}$.

La relation entre i_{lim} et la concentration ($C_{ReCl_6^{2-}}$) est linéaire pour des valeurs de c se situant entre $1,96.10^{-4}$ à $16,55.10^{-4}$ ion.g/l (*fig. a* et *b*). De plus, si l'on fait varier la hauteur h de la colonne de mercure surmontant le capillaire, on observe une relation linéaire entre i et $h_{corr}^{1/2}$ (tableau I).

TABLEAU I.

i (µA)	1,95	2,30	2,64	2,96	3,20
$h_{corr}^{1/2}$	5,09	6,00	6,78	7,48	8,12
t (s)	7,17	5,28	4,11	3,33	2,87

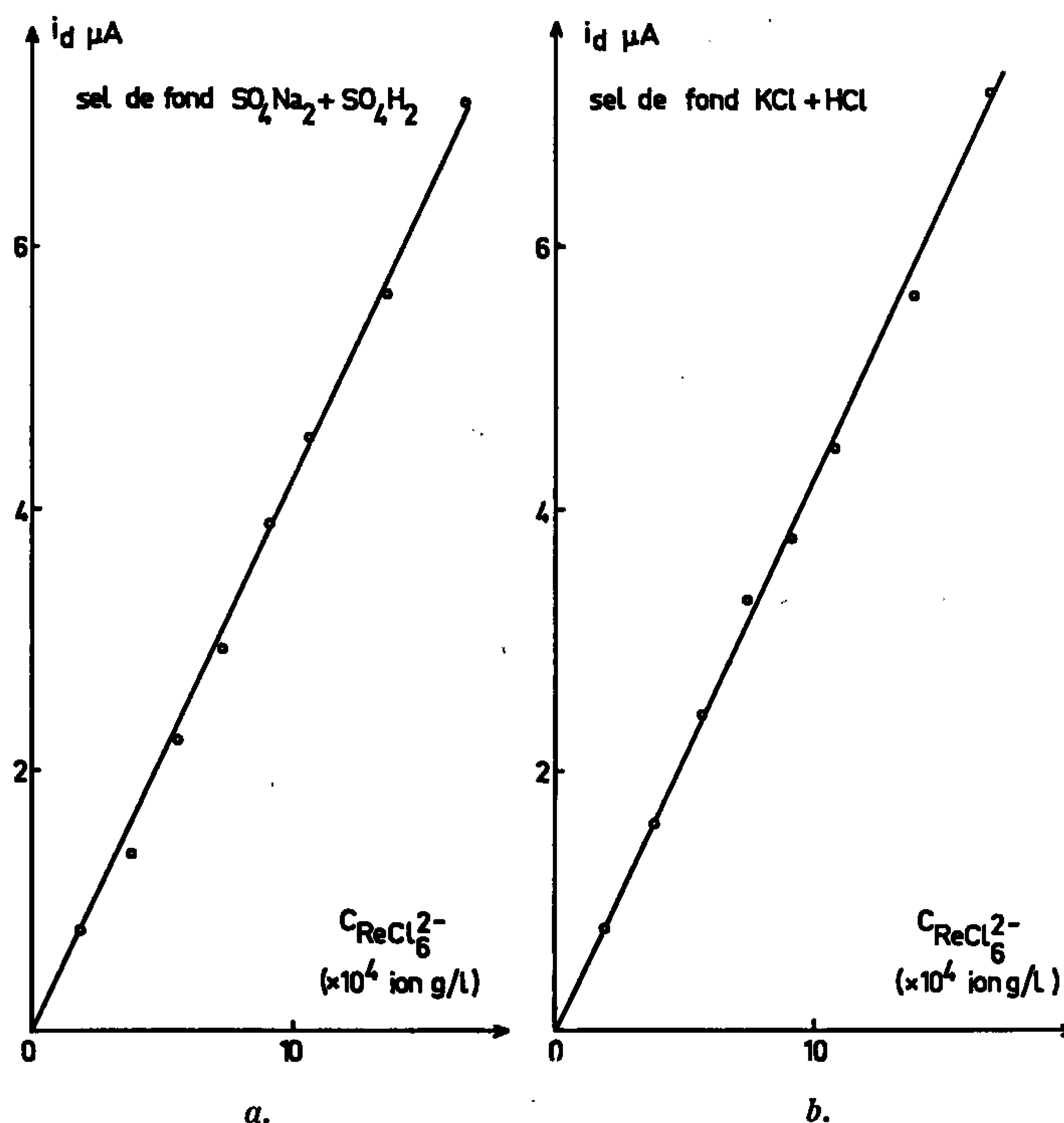
Pour des temps de formation des gouttes inférieurs à 2,8-2,5 s, la relation entre i_1 et $h_{corr}^{1/2}$ n'est pas linéaire. Ceci peut s'expliquer par les perturbations de la solution à l'extrémité du capillaire, l'apport de l'espèce électroactive vers l'électrode à gouttes n'étant plus régi par la seule diffusion. Le tableau I montre que le courant limite observé pour la vague polarographique de $ReCl_6^{2}$ est bien un courant limite de diffusion. Dès lors, il est justifié d'analyser le courant selon les équations classiques de Ilkovic :

$$i_d = 607\, n C D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$$

et de Koutecky :

$$i_d = 607\, n\, C D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} \left(1 + 34{,}7 \frac{D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{6}}}{m^{\frac{1}{3}}} \right).$$

Le coefficient de diffusion D de $ReCl_6^{2-}$ a été évalué à $8{,}42.10^{-6}$ cm^2/s à 25°C, à partir des mesures de conductibilité de Enk [1] qui donne la valeur 63,1 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour conductibilité équivalente de $ReCl_6^{2-}$ à 25°C et à la normalité 1/1024. Ces équations donnent un nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique (tableaux II et III) égal à 1.



a. *b.*

Les potentiels de demi-vagues mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé sont respectivement de — 530 ± 4 mV et de — 489 ± 5 mV en milieu SO_4^{2-} et en milieu Cl^-. Ces potentiels ne varient pas lorsqu'on fait varier la concentration en $ReCl_6^{2-}$.

On constate que la valeur (tableaux II et III) calculée pour n est plus proche de l'unité si l'on utilise l'équation de Ilkovic plutôt que celle de Koutecky. Cette meilleure concordance de l'équation de Ilkovic traduit, à notre avis, un phénomène de compensation d'erreurs sur les paramètres des équations utilisées. En effet, nous avons tout d'abord une erreur par excès commise sur le coefficient de diffusion. Ce dernier a été calculé

à partir de données conductimétriques à forte dilution dans l'eau. Or le coefficient de diffusion d'un ion décroît lorsqu'on augmente la concentration du sel de fond. Cette décroissance est de quelques pour-cent lorsque la concentration du sel de fond croît de 0 à 1 mole/l : la valeur calculée pour D est donc certainement trop forte, ainsi que la valeur calculée pour i_{lim}. Cependant, la négligence du terme correctif de Koutecky peut compenser partiellement cette erreur par excès, et explique l'apparente suprématie de l'équation de Ilkovic.

TABLEAU II.

Milieu HCl + KCl : *force ionique* 0,455.

$C_{ReCl_6^{2-}}$ (10^4)	1,96	3,84	5,66	7,40	9,09	10,71	13,79	16,66
n (Ilkovic)	0,95	0,97	1,00	1,04	0,97	0,97	0,95	1,00
n (Koutecky)	0,87	0,89	0,92	0,96	0,89	0,89	0,87	0,92

TABLEAU III.

Milieu $Na_2SO_4 + H_2SO_4$: *force ionique* 0,653.

$C_{ReCl_6^{2-}}$ (10^{-4} ion.g/l)	1,96	3,84	5,66	7,40	9,09	10,63	13,69	16,55
n (Ilkovic)	0,94	0,96	0,94	0,94	1,01	1,01	0,96	1,01
n (Koutecky)	0,86	0,88	0,86	0,86	0,93	0,93	0,88	0,93

Nous avons par ailleurs, effectué plusieurs polarogrammes sur des solutions 1/1000 molaires, soit de Cd^{++}, soit de $ReCl_6^{2-}$. Nous avons opéré à concentrations variables, tous les autres facteurs intervenant dans les équations de Ilkovic et Koutecky étant constants. Nous avons adopté les valeurs suivantes pour les coefficients de diffusion à 25°C :

$$D_{Cd^{++}} = 7,0.10^{-6}\ cm^2/s,$$
$$D_{ReCl_6^{2-}} = 8,4.10^{-6}\ cm^2/s.$$

La comparaison des courants limites de diffusion, compte tenu des concentrations et des coefficients de diffusion, donne (tableau IV) des résultats qui confirment les précédents :

TABLEAU IV.

$C_{ReCl_6^{2-}}$ (10^4 ion.g/l)	5,66	5,66	7,40	9,09	13,79
$C_{Cd^{++}}$ (10^4 ion.g/l)	16,66	5,66	7,40	9,09	13,79
n	0,91	0,91	0,90	0,91	0,93

Ici encore on obtient pour *n* une valeur légèrement trop faible, mais cet écart peut également s'expliquer par une décroissance de $D_{ReCl_6^{2-}}$ en milieu sel de fond concentré. Enfin, nous avons effectué, à l'aide d'une solution de $ReCl_6K_2$ dans KCl ou HCl, une détermination coulométrique de *n* sur cathode de mercure. A 10 ml de KCl ou HCl, nous avons ajouté 1 ml de $ReCl_6K_2$ M/100. La solution était soumise à un barbotage d'azote U durant toute la manipulation. Une agitation régulière assurait le renou-

vellement de la solution au contact de la cathode. Avant l'adjonction de la solution d'hexachlorhénate, le sel de fond a été soumis à une préélectrolyse d'environ 10 mn, jusqu'à obtention d'un courant résiduel constant. Les courbes $i(t)$ obtenues nous ont permis de calculer des valeurs de n variant entre 0,91 et 1,00.

Donc $ReCl_6^{2-}$ est bien réduit par un processus électrochimique à un seul électron. On peut en conclure que le produit de la réaction d'électrode est un composé du rhénium trivalent.

L'identification du composé obtenu et l'étude de la rapidité de la réaction seront données ultérieurement.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) W. Manchot et J. Dusing, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212, 1933, p. 21.
(2) D. I. Ryabchikov, V. A. Zarinskii et I. I. Nazarenko, *Zh. Neorgan. Khim.*, 6, 1961, p. 1138.
(3) J. H. E. Griffiths, J. Owen et I. M. Ward, *Proc. Roy. Soc. London*, série A, 219, 1953, p. 526.
(4) E. Enk, *Ber. Deutschen Geselsch.*, 64 B, 1931, p. 791.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude simultanée des courbes capacité différentielle-potentiel et intensité-potentiel d'un système électrochimique polarisable par une méthode d'enregistrement.* Note (*) de M. **Jean Clavilier**, présentée par M. Georges Champetier.

En mettant à profit la technique de la chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel et en superposant au balayage de potentiel une tension sinusoïdale de faible amplitude, on présente une méthode d'enregistrement simultanée des courbes capacité différentielle-potentiel et intensité-potentiel des systèmes électrochimiques constitués par un interface polarisable.

La méthode s'applique aux électrodes lisses ou à surface divisée au contact d'électrolytes dont la concentration est supérieure à 10^{-2} M.

Des travaux nombreux présentent des dispositifs expérimentaux permettant de mesurer au cours d'un balayage de potentiel l'impédance d'un système électrochimique polarisable [(1), (2), (3)].

Les méthodes qui ont été mises au point à partir des techniques de balayage automatique du domaine de polarisation permettent d'introduire des paramètres qui pour des raisons techniques étaient jusque-là rarement pris en considération; ce sont par exemple la vitesse et le sens du balayage, le nombre de cycles imposés au système et la position des potentiels extrêmes dans le domaine de polarisation. Ces paramètres deviennent intéressants à introduire dès qu'on travaille avec les électrodes solides qui demeurent en contact prolongé avec la solution et qui conservent la trace de leur traitement antérieur. On sait par exemple qu'avec ces électrodes des phénomènes d'hystérésis apparaissent sur les courbes capacité différentielle-potentiel, ces méthodes par l'intervention de ces paramètres sont bien adaptées pour l'observation de tels phénomènes.

Si l'on envisage une cellule constituée par une microélectrode à étudier, un électrolyte indifférent, une contre-électrode dont l'impédance est rendue négligeable par ses dimensions, et une électrode de référence munie d'une sonde qui débouche au voisinage immédiat de la microélectrode, en ne considérant que la zone comprise entre l'électrode et l'extrémité de la sonde on écrira l'impédance sous la forme

$$Z = R - \frac{j}{C\omega}.$$

Dans cette expression, R est la somme de deux termes $R = R_e + R_f$. R_e représente la résistance de l'électrolyte (on néglige la résistance du métal de l'électrode) elle ne dépend ni du potentiel ni de la fréquence, elle introduit une limite à l'application de la méthode aux solutions diluées, la résistance R_f dépend de la fréquence et du potentiel, elle est liée à l'angle de perte de la capacité ($\mathrm{tg}\,\delta = R_f C\omega$), elle a pour origine des phénomènes de relaxation dans l'interface (4). On pourra admettre que la méthode donne bien la capacité différentielle C, si R_e est négligeable devant R_f

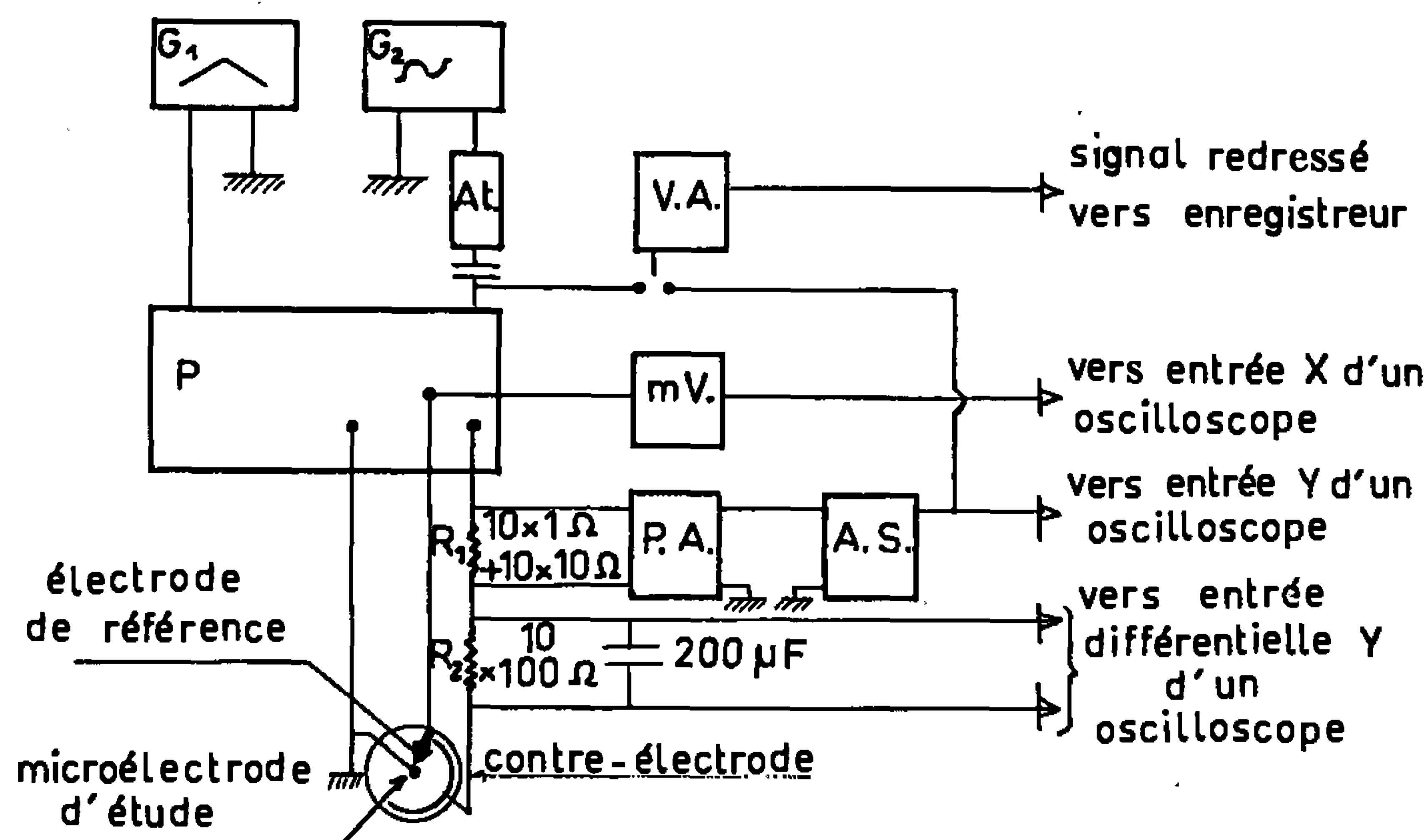


Fig. 1.

P, potentiostat; G_1, générateur de fonctions triangulaires; G_2, générateur de tension sinusoïdale; At, boîte d'affaiblissement à décades 111 dB; V. A., voltmètre alternatif; mV, millivoltmètre continu; P. A., préamplificateur à entrée différentielle; A. S., amplificateur sélectif.

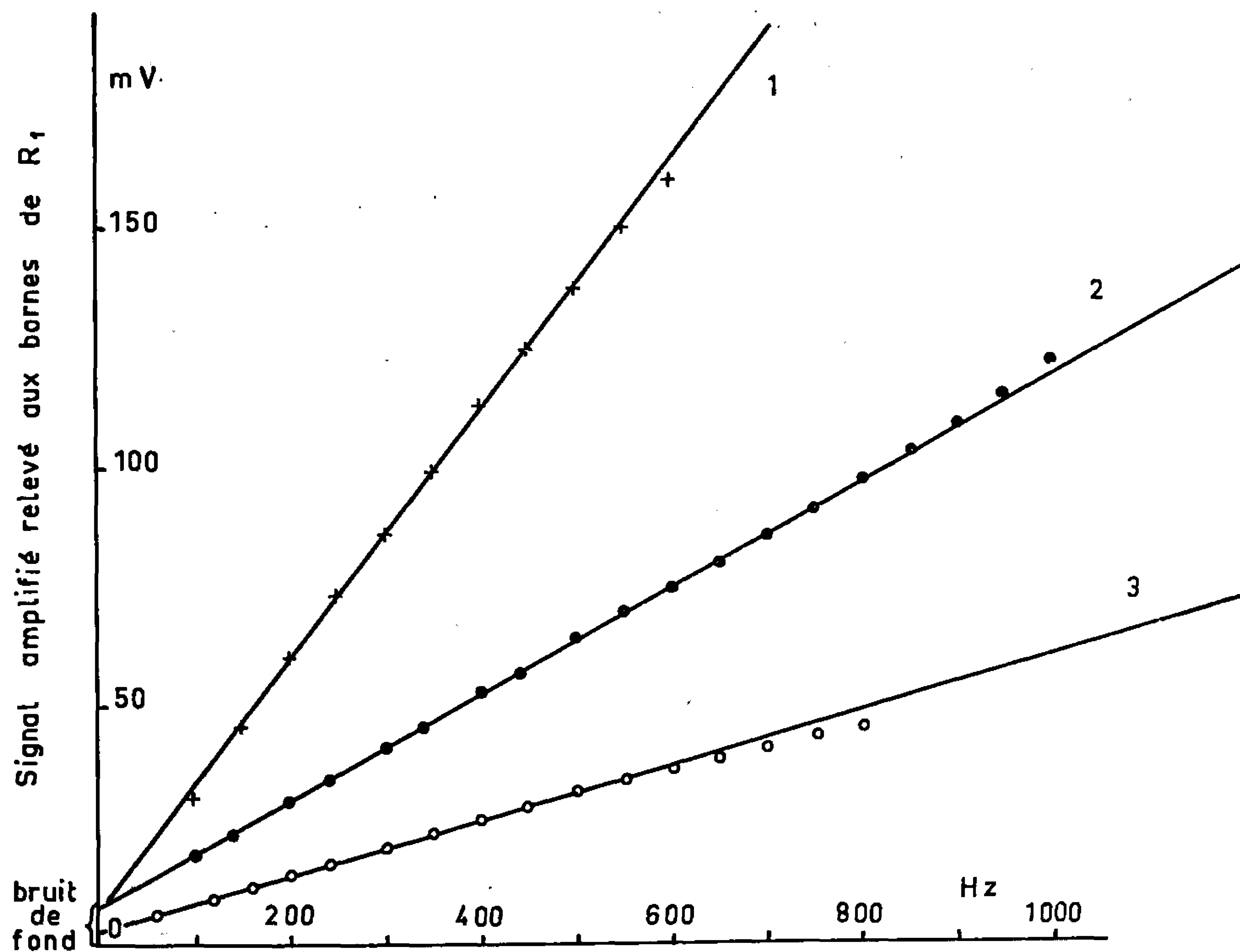


Fig. 2. — Vérification de la relation (1).

(1) Électrode de platine platiné-KCl M/10;

(2) » d'or-SO_4K_2 M/10;

(3) » » -SO_4K_2 M/60.

Pour chacune de ces trois droites, R_1 et V_e sont différents.

et si $\operatorname{tg}\delta$ est inférieure à 5.10^{-2} car dans ces conditions à fréquence suffisamment basse l'impédance sera purement capacitive. Ces hypothèses conduisent à la même approximation que celle adoptée dans la référence ([3]).

La méthode de mesure consiste donc à imposer une tension sinusoïdale de quelques millivolts et d'amplitude constante entre l'extrémité de la sonde de l'électrode de référence et l'électrode d'étude. On obtient ce résultat en utilisant un potentiostat commandé par la tension sinusoïdale d'amplitude V_e qu'on veut imposer et l'on étudie le courant alternatif I circulant au travers du système électrochimique, il existe entre V_e et I dans les limites de l'approximation faite plus haut la relation

$$C\omega V_e = I. \quad (1)$$

Une tension variant linéairement au cours du temps (signal triangulaire) est appliquée également au potentiostat, porteuse de la tension sinusoïdale.

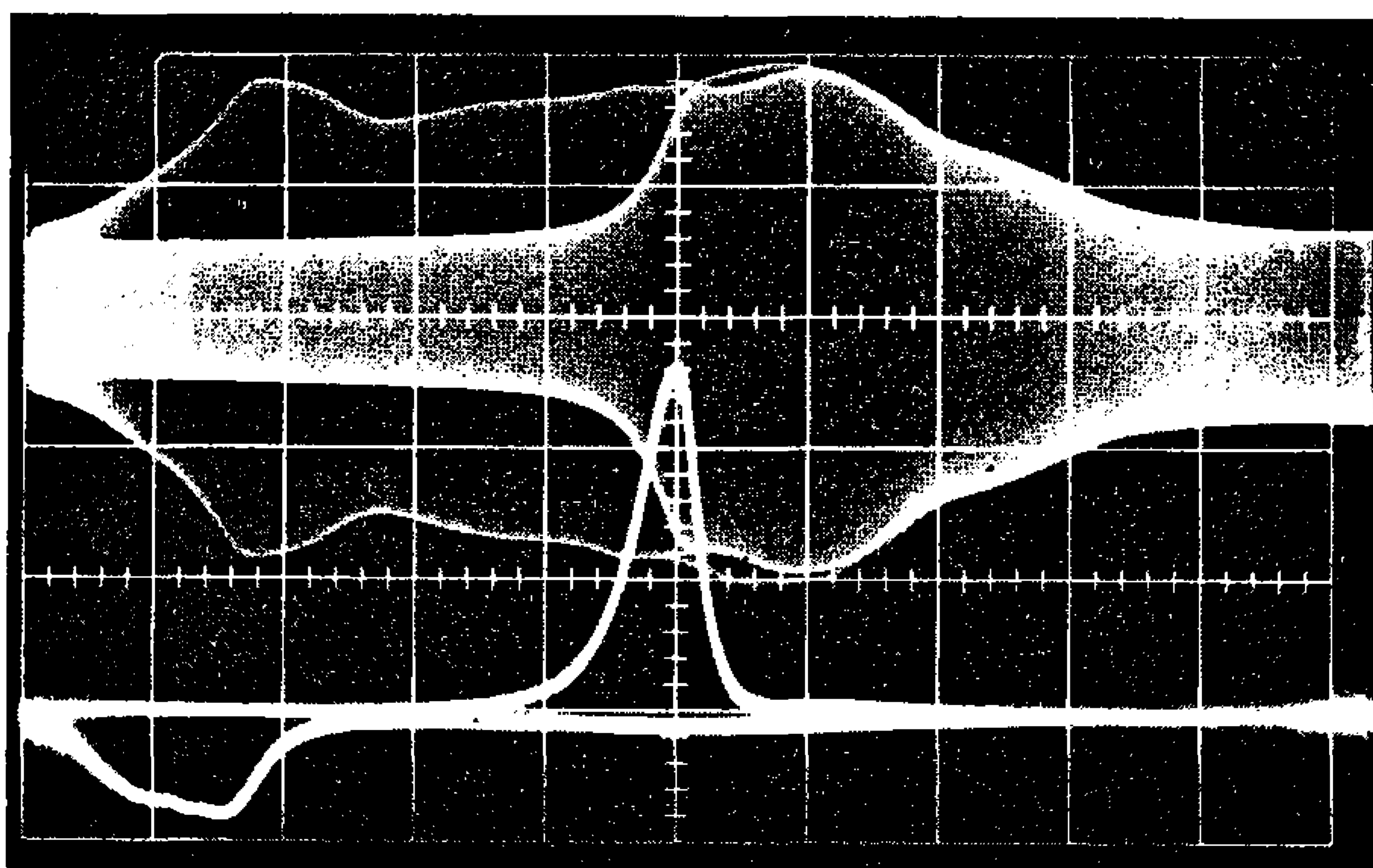


Fig. 3. — Représentation simultanée de la capacité et de l'intensité en fonction du potentiel du système or-SO_4K_2 0,1 M (solution aqueuse).
Axe X : 0,2 V par carreau; départ anodique : + 1,2 V (e. c. s.) à la limite gauche du cadre.
Temps de balayage aller-retour : 50 s.
Fréquence de mesure : 270 Hz.
Courbe supérieure : Capacité différentielle-potentiel; superposition du balayage anodique et cathodique ($\sim 28\,\mu F.cm^{-2}$ par carreau).
Courbe inférieure : Intensité potentiel; balayage cathodique : I est porté suivant *y* positif; balayage anodique : I est porté suivant *y* négatif.

Au signal triangulaire correspond une réponse en courant du système électrochimique qu'on sépare de la composante alternative et qu'on étudie en même temps que cette dernière.

La figure 1 montre le dispositif expérimental permettant d'avoir une représentation des fonctions qui pour une électrode lient la capacité différentielle et l'intensité au potentiel. La courbe capacité différentielle-potentiel est relevée aux bornes de R_1 et la courbe intensité-potentiel

aux bornes de R_2. On constatera qu'on se trouve dans les conditions restrictives décrites plus haut en étudiant la variation du courant I lorsque la fréquence varie et que V_e est constant, le potentiel de l'électrode étant établi à une valeur fixe.

La figure 2 montre quelques exemples du domaine de validité de la relation (1) pour différents cas.

On calcule la capacité à l'aide de (1) à partir des grandeurs suivantes : l'amplitude du signal sinusoïdal appliqué à l'entrée du potentiostat V_e (de l'ordre de 10 mV), sa fréquence, l'amplitude du signal mesuré V_m sur l'appareil enregistreur proportionnelle à I par l'intermédiaire de R_1 et du gain G de la chaîne d'amplification.

La relation (1) peut s'écrire sous la forme

$$C = \frac{V_m}{2\pi f G R_1 V_e}.$$

La figure 3 représente l'ensemble des deux courbes de la capacité différentielle et de l'intensité en fonction du potentiel, d'une électrode d'or au contact d'une solution de sulfate de potassium désaérée. On voit sur cette figure que la courbe capacité différentielle-potentiel présente un phénomène d'hystérésis imputable à l'existence d'un film d'oxyde sur l'électrode dont la formation et la destruction sont visibles sur la courbe intensité-potentiel. La capacité différentielle varie de $14\,\mu F.cm^{-2}$ au potentiel $+1,2$ V (e.c.s.) à $21\,\mu F.cm^{-2}$ au potentiel $-0,8$ V (e.c.s.) en passant par un maximum $57\,\mu F.cm^{-2}$ au potentiel 0,06 V (e.c.s.).

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 38-49.
(2) M. W. Breiter, *J. Electroehem. Soc.*, 112, 1965, p. 845-849.
(3) Z. Kowalski et J. Srzednicki, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 1964, p. 399-405.
(4) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2647.

(*Laboratoire d'Électrolyse, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la décharge de l'ion cobalteux.* Note (*) de MM. **Edgar Verdier** et **Jean-Pierre Mora**, transmise par M. Maurice Letort.

La décharge des ions cobalteux en milieu non complexant sur une électrode à gouttes de mercure a été étudiée au moyen de courbes courant-temps pour des gouttes individuelles.

Depuis les travaux de Hans et coll. [1] qui ont fait ressortir la nécessité d'utiliser uniquement les premières gouttes dans l'étude des courbes représentant la variation du courant instantané avec le temps pour des gouttes individuelles, et ceux de Smoler [2] qui ont montré comment on pouvait aisément obtenir au moyen d'une électrode à gouttes inclinée à 45° des résultats identiques à ceux donnés par les premières gouttes, un certain nombre de chercheurs [3] se sont penchés sur ce problème. On sait ainsi qu'en l'absence de substances tensioactives les courbes courant-temps ont approximativement la forme $i = kt^{\beta}$, où i est le courant instantané au temps t, k une constante, et β un exposant dont la valeur est constante à partir de $t = 0,5$ s mais qui varie cependant avec le processus dont dépend la vitesse de la réaction à l'électrode. Cette valeur de β permet d'établir si c'est la diffusion ($\beta = 0,19$), une réaction lente ($\beta = 0,67$), un processus accéléré par l'adsorption du dépolarisant à la surface de l'électrode ($\beta = 1,17$), ou encore simplement l'adsorption à la goutte ($\beta = -0,33$) qui régit la vitesse globale de la réaction. D'autre part, β peut varier, pour différents points de la vague polarographique, suivant que la réaction de décharge est réversible ou non, que la surtension est grande ou petite, ou que le produit d'électrolyse diffuse vers l'intérieur de la solution ou de la goutte de mercure.

Aucune étude systématique d'une décharge irréversible d'un cation n'ayant jusqu'ici été entreprise au moyen des courbes courant-temps, il nous a paru intéressant, à la suite de certains travaux effectués par l'un de nous [4], d'étudier celle de l'ion cobalteux.

L'appareillage est extrêmement simple. On remplace dans un montage polarographique classique le capillaire vertical par un capillaire du type de Smoler [2] et le galvanomètre par une résistance (1000 Ω) aux bornes de laquelle on branche un oscilloscope d'une sensibilité suffisante. Les courbes obtenues sont parfaitement reproductibles sauf dans certains cas dans la région d'un maximum sur la courbe polarographique où, comme l'a démontré Antweiler [5], il existe un ruissellement de la solution au voisinage de la goutte. Les solutions utilisées étaient 10^{-3} M en cobalt et normalement 0,1 M en nitrate de potassium ou perchlorate de sodium. Des courbes courant-temps ont été enregistrées en différents points de la

courbe polarographique en l'absence et en présence de substances tensio-actives et d'air, à des concentrations différentes de l'électrolyte de base, dans des solutions d'acétonitrile, et en présence de quelques pour-cent d'alcool éthylique.

En l'absence d'air et de substance tensioactive, la vague polarographique du cobalt présente un maximum prononcé au voisinage de — 1,3 V par rapport à une électrode au calomel KCl saturé. Les courbes courant-temps mettent en évidence quatre régions dépendant du potentiel appliqué à l'électrode; pour chacune de ces régions la vitesse de la réaction globale dépend d'un facteur différent. En premier lieu, aux faibles tensions alors que les phénomènes de diffusion et d'appauvrissement au voisinage de l'électrode sont encore négligeables, le courant instantané augmente, après une très brève période initiale, avec $t^{7/6}$ ($\beta = 1,17$). Dans ce domaine la décharge est accélérée par l'intermédiaire des cations adsorbés à la surface de l'électrode, la constante de vitesse de décharge k_1 des ions adsorbés devant être plus grande que la constante k_0, pour les ions hydratés déchargés sur la surface libre de la goutte. A des potentiels plus élevés le courant varie avec $t^{2/3}$ ($\beta = 0,66$), ce qui correspond à une réaction à l'électrode à gouttes dépendant de la vitesse de transfert d'électrons. En effet, k_1 et k_0 augmentent avec le potentiel suivant une relation exponentielle et, de ce fait, le rapport de ces deux valeurs tend vers l'unité. On ne retrouve donc plus dans cette région le phénomène d'accélération caractéristique de la réaction aux faibles tensions. A des valeurs encore plus élevées du potentiel, et au voisinage du maximum de la courbe polarographique, les courbes courant-temps ont tendance à s'infléchir vers la fin de la durée de la goutte et à ne plus être parfaitement lisses. Finalement on obtient des courbes qui décroissent avec $t^{-1/3}$ après une très brusque augmentation du courant immédiatement après la chute de la goutte. Ici ce ne serait plus la vitesse de décharge qui constituerait le facteur limitatif mais uniquement l'adsorption des ions à la surface de l'électrode. Si l'on admet une adsorption rapide, le nombre d'ions à la surface de la goutte doit être proportionnel à la surface instantanée de celle-ci, laquelle varie avec $t^{2/3}$. La valeur du courant sera alors donnée par le nombre d'ions adsorbés par unité de temps et diminuera avec $t^{-1/3}$. Ce résultat mérite d'être souligné, car il ne serait pas en accord avec les théories modernes. En effet, si Heyrovsky ([6]) attribuait originellement l'existence des maximums à des phénomènes d'adsorption, il a aujourd'hui abandonné cette hypothèse en faveur d'un apport de dépolarisant à l'électrode par le ruissellement au voisinage de celle-ci qu'il attribue au champ électrique non homogène autour de la goutte. D'après von Stackelberg ([7]), l'effet de ruissellement devrait donner des courbes courant-temps dont l'exposant β varierait entre 2/3 et 1/3, ce qu'on ne retrouve pas dans le cas du cobalt. On doit en conclure que si le mouvement

de la solution au voisinage de l'électrode existe, il ne faudrait pas pour cela exclure, dans certains cas au moins et comme pour le cobalt, la possibilité d'un effet d'adsorption. Finalement, à des potentiels plus négatifs que le maximum on trouve des valeurs de β voisines de 0,20. La vitesse de réaction dépend alors uniquement de la vitesse de diffusion des ions vers l'électrode.

En présence de substances tensioactives la forme des courbes dépend de la substance utilisée. Pour la gélatine les courbes courant-temps passent par un maximum arrondi correspondant au temps de recouvrement de la goutte par la gélatine. Les courbes indiquent également que la vitesse de la réaction de décharge sur la partie recouverte n'est pas nulle et qu'elle varie avec le degré de recouvrement de l'électrode. Pour le Triton X-100, un isooctylphénoxypolyéthoxy éthanol, les courbes courant-temps sont assez semblables sauf que la vitesse de réduction sur la partie recouverte est indépendante du degré de recouvrement ou de la concentration du Triton en solution. Par contre, lorsqu'on utilise des solutions filtrées les courbes courant-temps ne présentent plus de maximum, elles ont une forme parabolique et l'exposant β varie comme le veut la théorie pour une réaction irréversible à grande surtension passant de 0,66 au début de la vague polarographique pour atteindre 0,2 au courant limite. Comme l'addition de substances tensioactives, la filtration a, on le sait, pour résultat de supprimer les maximums sur les courbes courant-tension. Il semble que cette dernière technique offre l'avantage, comme on vient de le voir, de ne pas modifier les courbes courant-temps comme le font la gélatine ou le Triton X-100.

Lorsqu'on fait varier la constitution de la couche double et du potentiel électrocinétique en augmentant la concentration de l'électrolyte de base ($NaClO_4$) il existe une région du potentiel au voisinage du courant de diffusion où la vitesse de décharge dépend d'une réaction chimique de déshydratation qui précède le transfert d'électrons ([4]). L'étude des courbes courant-temps confirme ces résultats et dans des solutions concentrées, on obtient des valeurs pour l'exposant β, nettement plus élevées que pour une solution plus diluée où ce phénomène n'entre pas en ligne de compte.

En présence d'air, les courbes polarographiques ([1]) et les courbes courant-temps sont plus complexes, mais ces dernières permettent d'expliquer les différents phénomènes qui ont lieu et, en particulier, le déplacement vers des potentiels plus positifs de la décharge du cobalt, celle-ci se ferait à partir d'une couche de $CoOH^+$ formée par l'interaction des cations avec les ions OH^- libérés à l'électrode par la réduction de l'oxygène. Les effets de l'alcool sont différents de ceux de l'air bien que les polarogrammes soient très semblables dans les deux cas. Ici le déplacement du palier est probablement lié à la présence de molécules d'alcool à l'interphase mercure-solution, ce qui faciliterait la déshydratation des cations. Les courbes

tension interfaciale mercure-solution en fonction du potentiel pour ces solutions montrent qu'à — 1,2 V l'alcool cesse d'être adsorbé à l'interphase et ce potentiel correspond à celui où les courbes polarographiques courant-tension reprennent l'allure normale qu'elles ont en absence d'alcool.

Enfin, dans de l'acétonitrile, et en absence d'eau, la décharge du cobalt a lieu à des potentiels encore plus positifs (approximativement — 0,8 V) et, d'après certains auteurs, la réaction serait réversible ([8]). Nos résultats montrent cependant que, dans ce cas, β passe par un maximum pour une valeur voisine du demi-palier. Il s'agirait donc d'une décharge irréversible à faible surtension ([3]).

L'ensemble de ces résultats préliminaires fait ressortir l'importance de la déshydratation dans le processus de décharge des ions cobalteux et également l'intérêt des courbes courant-temps dans l'étude d'une réaction électrochimique.

(*) Séance du 13 juin 1966.

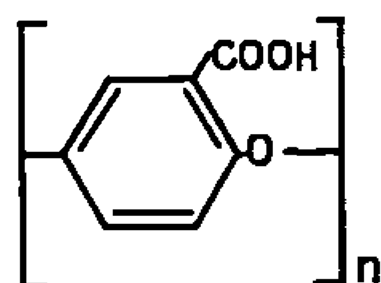
([1]) W. HANS, W. HENNE et E. MEURER, *Z. Elektrochem.*, 58, 1954, p. 836.
([2]) I. SMOLER, *Coll. czech. chem. Comm.*, 19, 1954, p. 238.
([3]) J. WEBER, *Coll. czech. chem. Comm.*, 24, 1959, p. 1424; J. KUTA et I. SMOLER, *Coll. czech. chem. Comm.*, 24, 1959, p. 2208; J. WEBER, J. KOUTECKY et J. KORYTA, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 583.
([4]) E. VERDIER et F. ROUELLE, *J. Chim. Phys.*, 61, 1965, p. 290; E. VERDIER et G. BAPTISTE, *Electroanal. Chem.*, 10, 1965, p. 42.
([5]) H. J. ANTWEILER, *Z. Elektrochem.*, 43, 1937, p. 596.
([6]) J. HEYROVSKY et J. KUTA, *Principles of Polarography*, Publishing House Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1965.
([7]) M. VON STACKELBERG et R. DOPPELFELD, *Advances in Polarography*, Pergamon Press, Londres, 1960.
([8]) I. M. KOLTHOFF et J. F. COETZEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1852.

(Laboratoire de Chimie générale II,
Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la synthèse de polyoxyphénylènes carboxylés.* Note (*) de Mme **Françoise Laborie-Gardaix**, présentée par M. Georges Champetier.

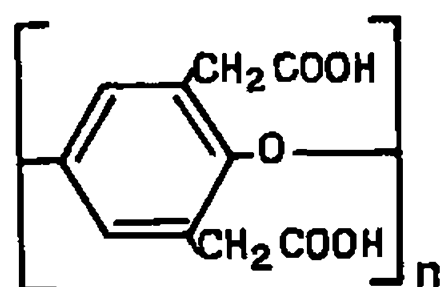
La synthèse de polyoxyphénylènes carboxylés a été tentée à partir de polyoxyphénylènes halogénés par réaction d'échange entre l'halogène et le lithium sous l'action du butyllithium, suivie d'une carboxylation du polymère lithié intermédiaire. La réaction d'échange a lieu en même temps qu'une réaction de double décomposition; de plus, une très faible quantité d'halogène reste présente. Le polymère a, de ce fait, une structure assez complexe.

Les polyoxyphénylènes carboxylés, de formule générale



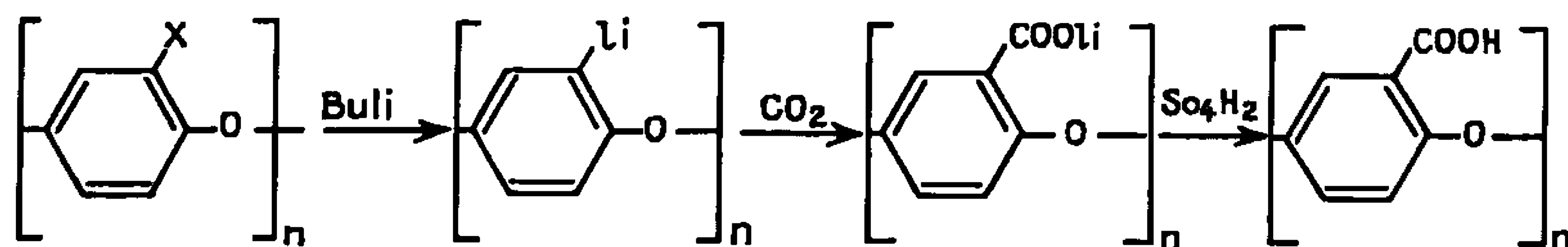
présentent de l'intérêt à divers titres : soit comme polyélectrolytes sous cette forme, soit, après décarboxylation, en polyoxyphénylènes non substitués, qui pourraient présenter une bonne stabilité thermique.

Les recherches dans la synthèse de tels polymères n'ont, jusqu'alors été que très peu nombreuses et peu satisfaisantes. Kunitake [1], en essayant d'oxyder les groupements méthyliques du polyoxyphénylène-2.6 diméthylé au moyen du permanganate de potassium, n'a réussi qu'à détruire 50 % environ du polymère sans obtenir de produit acide. Par ailleurs, tous ses essais de polymérisation directe de phénols porteurs de groupements carboxyliques sous forme acide ou ester ont été vains. Cet auteur a tenté d'oxyder des groupements latéraux allyliques plus facilement oxydables que les groupements méthyliques. Plusieurs essais ont conduit à des produits totalement insolubles par suite de réticulation à l'air, due aux substituants allyliques non oxydés. Des essais effectués sous atmosphère de gaz carbonique lui ont permis d'obtenir des fractions présentant des groupements acides carboxyliques, dont l'analyse élémentaire, qu'il n'a pas citée, est d'après lui, assez voisine de celle attendue pour le motif du polyoxyphénylène-2.6 di-(carboxyméthylé).



Dans ce travail, l'obtention de polyoxyphénylènes carboxylés a été envisagée à partir des polyoxyphénylènes halogénés déjà synthétisés précédemment [(2), (3)].

Le schéma réactionnel est le suivant : l'halogène est remplacé par du lithium par réaction du butyllithium, et le polymère lithié est traité par l'anhydride carbonique :



Si le polyoxyphénylène chloré a résisté à l'action du butyllithium apres 86 h de contact des réactifs, son homologue bromé nous a permis de préparer un polyoxyphénylène carboxylé.

Le mode opératoire est le suivant : la solution tétrahydrofurannique du polyoxyphénylène bromé est versée dans un excès de butyllithium fraîchement préparé dans l'éther à partir du lithium et du bromobutane. Le milieu réactionnel est agité durant plusieurs jours à une température comprise entre —10 et —30°C. La carbonatation est effectuée dans le même appareillage en ajoutant sous atmosphère d'azote, une bouillie de glace carbonique dans le tétrahydrofuranne au milieu réactionnel qui est ensuite hydrolysé par de l'acide sulfurique dilué. Après séparation du polymère acide, des produits minéraux et de l'acide valérianique formé au cours de la réaction de carbonatation, nous avons obtenu une fraction soluble dans l'éther qui a été purifiée par mises en solution et précipitations successives. Sa composition élémentaire est la suivante : C, 71,67 %; H, 7,54 %; O, 19,38 %; Br, 0,31 %.

Le spectre d'absorption infrarouge du polymère présente des bandes à :

2,95 μ : vibration du groupement hydroxylé;

3,45 et 3,50 μ : vibrations des groupements méthyléniques et méthyliques;

5,80 μ : vibration du groupement carbonyle des acides carboxyliques;

6,25 et 6,5 μ : vibrations du noyau aromatique;

6,80 μ : vibration du groupement méthylénique;

7,25 μ : vibration du groupement méthylique;

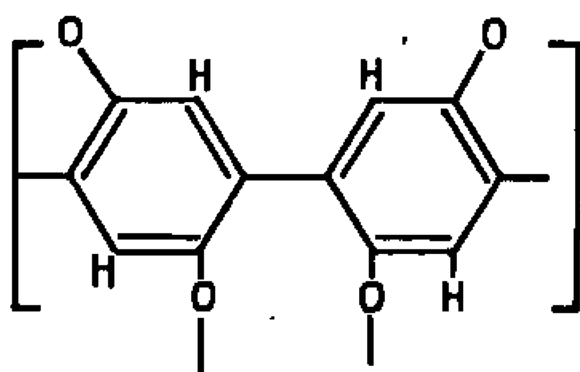
8,45 μ : vibration de l'éther arylique.

Les fonctions acides carboxyliques du polymère ne peuvent être titrées directement car le polymère est coloré et insoluble dans l'eau. Nous avons tenté de les doser en utilisant le polymère comme une résine échangeuse d'ions bien que cette méthode ne soit pas très précise. Le polymère préalablement mis sous forme acide par précipitation dans l'eau chlorhydrique, lavé jusqu'à absence d'ion chlore, est agité en présence d'une solution de chlorure de sodium 2 N. Après 48 h de contact, au moins, le polymère est filtré, lavé à l'eau et l'acide chlorhydrique libéré est dosé. L'indice d'acide ainsi trouvé est 84.

La détermination de la structure de ce polyoxyphénylène carboxylé est délicate du fait de diverses réactions secondaires se produisant ou pouvant se produire au cours des réactions de lithiation et de carboxylation.

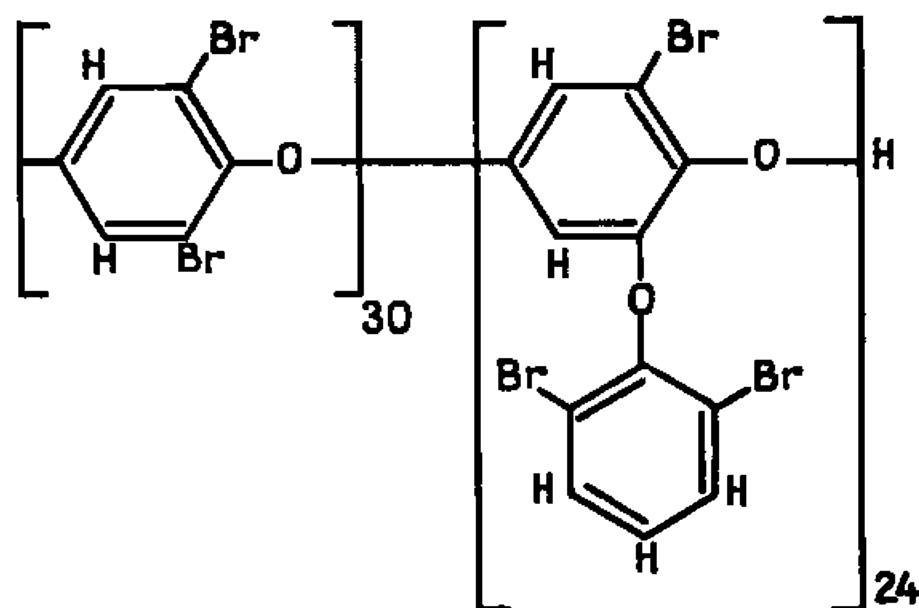
Dans le spectre d'absorption infrarouge, on observe des bandes correspondant à des groupes méthyléniques et méthyliques. Elles indiquent que l'atome de brome du polymère a été parfois substitué non par du lithium, mais par un reste butylique. D'autre part, une hydrolyse partielle des groupements lithiés peut se produire, conduisant au remplacement d'un atome de lithium par un atome d'hydrogène.

Certains des groupements lithiés peuvent aussi réagir sur les groupements bromés d'une chaîne voisine et former des couplages :

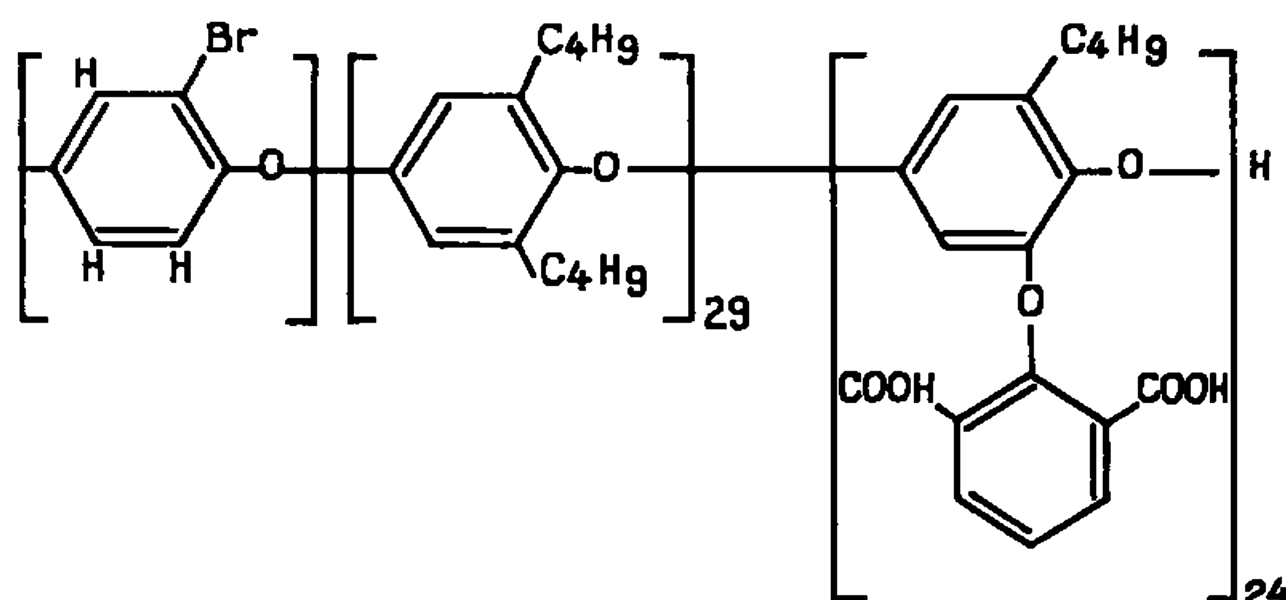


Le brome a été presque totalement substitué, puisque la teneur du polymère en cet élément indique qu'il n'en reste pas plus d'un atome pour une séquence représentant une masse de 14 000 environ.

Le polymère de départ ([2]) ayant la structure suivante :



Il semble que le polymère résultant possède la structure statistique



pour laquelle on peut calculer : C, 72,54 %; H, 6,94 %; O, 19,94 %; Br, 0,57 %.

Masse moléculaire : 13 961.
Indice d'acide : 192.

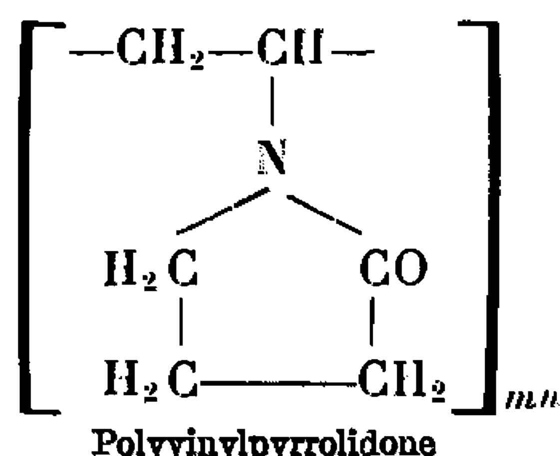
(*) Séance du 13 juin 1966.
(1) T. Kunitake, *Thèse Ph. D.*, Université de Pennsylvania, n° 63, 1962, p. 4159.
(2) J. Petit et Mme Fr. Laborie-Gardaix, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3407.
(3) Mme Fr. Laborie-Gardaix, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 974.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne*).

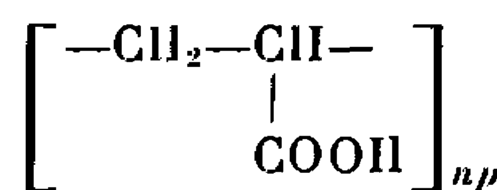
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Composé d'addition de polyvinylpyrrolidone et d'acide polyacrylique. Préparation et quelques caractéristiques.* Note (*) de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation du composé d'addition de polyvinylpyrrolidone et d'acide polyacrylique par précipitation dans des solutions aqueuses très concentrées de ses constituants.

Des expériences antérieures [(1), (2)] ont montré que le mélange des solutions aqueuses de polyvinylpyrrolidone (polymère non ionisé, doté d'un groupe polaire >CO) et d'acide polyacrylique, fournit un produit qui, contrairement aux constituants qui ont servi à sa formation, est insoluble dans l'eau. On se trouve ainsi en présence d'un nouveau corps qu'on a assimilé à un composé d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique. Dans la même série expérimentale (1), on a pu mettre en évidence qu'aux pH inférieurs à 4, ce composé se scinde en ses constituants. L'existence du composé d'addition dans le milieu considéré semble ainsi être liée à un degré d'ionisation relativement faible (pH> 4) de la fonction carboxylique de l'acide polyacrylique.



Polyvinylpyrrolidone



Acide polyacrylique

Dans le présent travail, nous avons cherché à rétrograder la dissociation du polyacide, en opérant sur des solutions aqueuses très concentrées des deux polymères. Le composé d'addition obtenu est ensuite identifié.

Produits de départ. — Les produits de départ sont des échantillons de polyvinylpyrrolidone et d'acide polyacrylique (3) du commerce, dont les masses moléculaires viscosimétriques sont respectivement : $M_{v_{PVP}} = 15\,400$ et $M_{v_{APA}} = 25\,000$. Lavés à l'acétone et séchés, ils sont soumis à l'analyse élémentaire, d'abord après séchage ménagé en dessous de 60°C, puis après chauffage à 100-110°C. Les résultats de l'analyse sont indiqués ci-dessous.

	C.	H.	N(*).
Polyvinylpyrrolidone :			
Calculé %	64,86	8,11	12,61
Trouvé % :			
après séchage ménagé à 60°	62,28	8,18	10,50
	62,30	8,29	10,60
après séchage à 100°	59,80	7,76	12,17

(*) Le dosage de l'azote est effectué par la méthode de Kjeldahl.

Acide polyacrylique :

Calculé %	50,00	5,56	–
Trouvé % :			
après séchage rapide entre 60 et 100°	50,49	6,02	–
	50,58	6,34	–
après chauffage prolongé à 110°	48,27	6,01	–
	48,35	5,92	–

En ne considérant que les valeurs de carbone qui sont les résultats analytiques les plus sûrs, il apparaît que les polymères considérés subissent une dégradation au chauffage. Ceci nous a conduit à opérer sur des produits qui n'ont pas subi de chauffage.

Obtention du composé d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique. — Les unités monomères correspondant aux quantités des deux constituants utilisés sont dans le rapport 1/1. 26 ml de solution aqueuse d'acide polyacrylique, à 27,3 %, sont additionnés, par petites portions, et avec agitation, à 25 ml de solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone à 40 %. Il en résulte un volumineux précipité du composé d'addition, parfaitement blanc et caoutchouteux, dans une phase liquide très opaque et apparemment homogène. Après lavage à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un liquide limpide, le produit de précipitation est découpé en petits fragments et abandonné, pendant 65 h, à la température ambiante, dans une grande quantité d'eau distillée. Celle-ci restant limpide et sa concentration en produit dissous étant très faible (0,005 %), on essore légèrement le composé qui, après lavage à l'acétone, est étiré en bandes et séché à 58-60°C. Le rendement en composé d'addition est de 70 %.

Aspect du composé d'addition. — Le produit séché est une résine légèrement ivoire, transparente et cassante. Son aspect diffère de celui de ses constituants, lesquels, séchés dans les mêmes conditions, sont parfaitement blancs.

Essai de détermination du point de fusion au moyen du banc Kofler. — Le composé polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique gonfle à 200°C et se ramollit, sans fondre, à 260°. Il est à remarquer que, chauffé dans les mêmes conditions, l'acide polyacrylique gonfle à 140°, sans se ramollir au chauffage jusqu'à 260°. La polyvinylpyrrolidone ne gonfle pas, mais se ramollit à 220°. Le produit d'addition semble ainsi réunir, qualitativement, au chauffage, le comportement des deux constituants.

Composition centésimale du produit d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique :

	C.	H.	N(*).
Calculé % (pour le rapport 1/1 des motifs des deux constituants)	53,60	7,10	7,56
Trouvé %	55,39	7,08	6,05
	55,18	7,02	6,06

(*) Le taux d'azote est déterminé par la méthode de Dumas.

Les résultats montrent que la composition du produit global, non fractionné, est en accord raisonnable avec les valeurs calculées pour le rapport des motifs 1/1.

En résumé, les résultats obtenus dans ce travail montrent, en particulier, la facilité d'obtention, avec un bon rendement (70 %), du composé d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique, lorsqu'on opère avec des solutions aqueuses très concentrées de ses constituants. L'existence même du composé d'addition est confirmée par son insolubilité dans l'eau, par son comportement (gonflement et ramollissement) au chauffage, différent de celui des polymères utilisés pour sa préparation, et par sa composition centésimale. Notons que le rapport 1/1 des motifs des deux polymères dans les solutions du départ, se retrouve dans le composé d'addition.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) A. Dobry et F. Boyer-Kawenoki, *Bull. Soc. Belg.*, 57, 1948, p. 280; *Science et Technique*, 4, 1948, p. 552.

(2) J. Néel et B. Sébille, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1052.

(3) Acide polyacrylique de la Société Nobel-Bozel.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique, 1, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Données cinétiques et thermodynamiques sur la réaction de polycondensation par oxydation de l'aniline.* Note (*) de Mlle **Françoise Cristofini**, MM. **Renaud de Surville**, **Marcel Jozefowicz**, **Liang Tsé Yu** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude de la réaction de polycondensation par oxydation de l'aniline et des propriétés acide-base et d'oxydoréduction des produits obtenus a été effectuée.

1. Introduction. — Dans des publications antérieures, nous avons décrit les propriétés chimiques d'échange de particules — propriétés acide-base, d'oxydoréduction et de formation de complexes — des polyanilines ainsi que l'influence des modifications de l'état acide-base et d'hydratation sur leur conductivité électronique en courant continu [(1) à (6)]. Dans le but de préciser encore et d'étendre le nombre des paramètres connus de constitution chimique qui déterminent la valeur de la conductivité électronique de ces matériaux, nous avons entrepris l'étude systématique de la réaction de polycondensation de l'aniline par oxydation à l'aide de persulfates alcalins en milieu d'acide sulfurique normal. Nous avons pu ainsi d'une part, réunir des informations d'ordre cinétique et thermodynamique sur le déroulement de cette réaction. D'autre part, l'étude des propriétés chimiques des produits obtenus nous a permis de préciser l'influence des conditions de la réaction sur les propriétés acide-base et d'oxydoréduction.

2. Description du déroulement de la réaction. — Les informations recueillies sur le déroulement de la réaction, résultent de la prise en considération des variations de la température du milieu réactionnel au cours de la réaction, lorsque celle-ci est effectuée dans une enceinte adiabatique (*fig.* 1). Il apparaît alors que la réaction est autocatalytique, et se déroule par étapes :

— Au cours d'une première phase d'induction, lente et pratiquement athermique, le milieu réactionnel ne subit aucune modification apparente.

— La précipitation du polymère se produit au cours d'une seconde phase très exothermique et beaucoup plus brève que la précédente.

— La réaction est alors apparemment terminée, car le milieu réactionnel ne contient plus d'oxydant.

2.1. *Étude cinétique.* — En valeur absolue, la durée de la période d'induction dépend de facteurs tels que : la géométrie du réacteur, la nature des parois et la présence éventuelle de catalyseurs et en particulier de polymère préparé antérieurement. Si ces facteurs sont tous maintenus constants, la durée de la période d'induction est reproductible et dépend également de la concentration des réactifs et de la température du milieu réactionnel.

Dans ces conditions, la cinétique de la réaction obéit à une loi d'Arrhenius pour des températures comprises entre 0 et 50°C : l'énergie d'*activation apparente* est indépendante des conditions opératoires énumérées précédemment et de la concentration des réactifs. Elle est égale à 10,6 ± 0,5 kcal par mole de persulfate utilisé.

2.2. *Bilan thermique.* — Par ailleurs, le fait que la durée de la phase exothermique soit faible permet d'établir aisément le bilan thermique de la réaction par simple mesure de l'élévation de température. La chaleur totale de réaction est :

— indépendante de la température initiale du milieu réactionnel, lorsque celle-ci reste comprise entre 0 et 50°C;

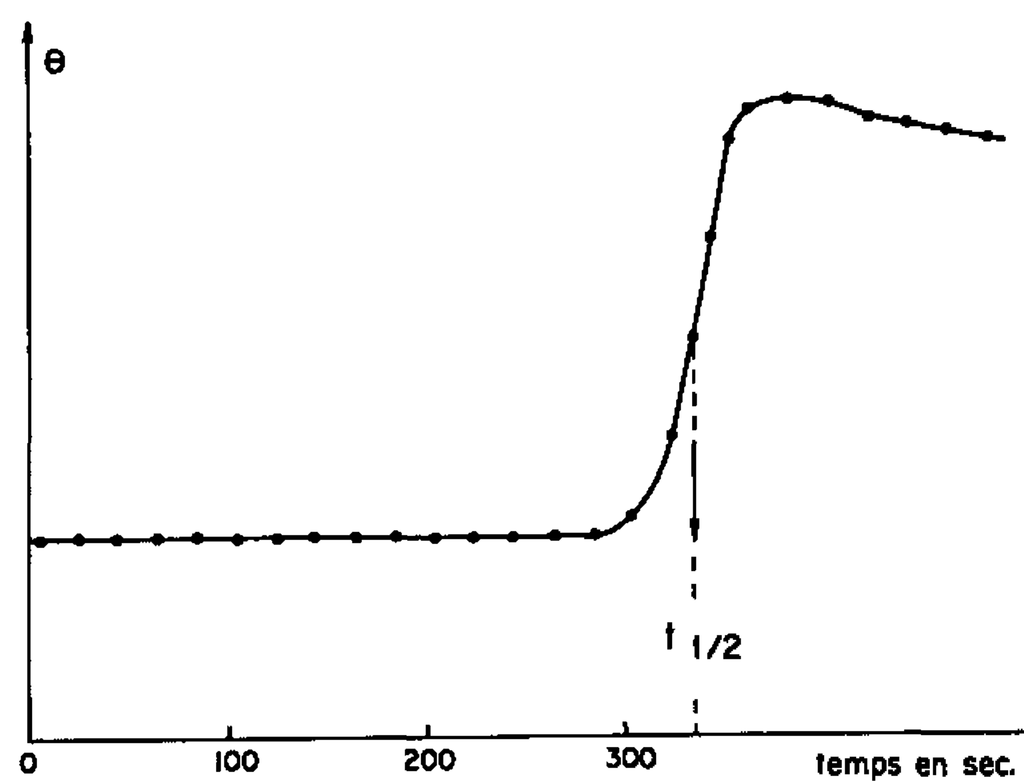


Fig. 1.

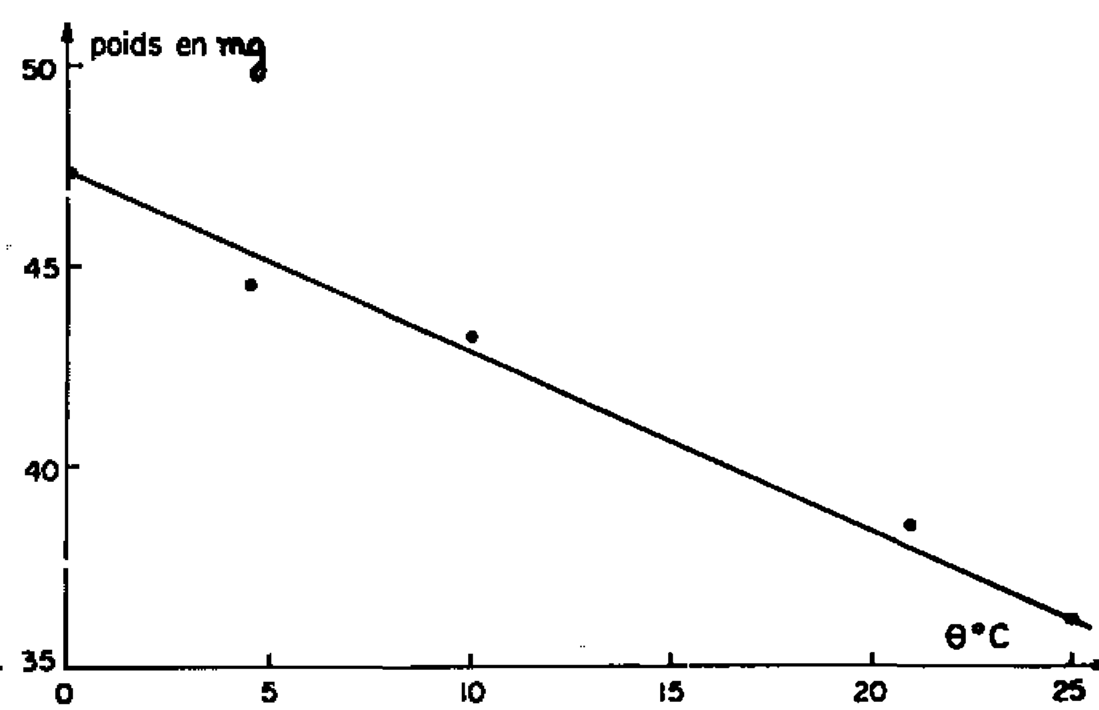


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la température du milieu réactionnel en fonction du temps pour une réaction effectuée dans une enceinte adiabatique de type Dewar, à une température initiale de 25°C, le rapport des concentrations molaires d'aniline et de persulfate réagissants étant égal à 4.

Fig. 2. — Variation du poids de polymère base nécessaire pour oxyder 2.10^{-4} équiv de titane (III), en fonction de la température initiale du milieu réactionnel, le rapport des concentrations molaires d'aniline et de persulfate réagissants étant égal à 4.

— proportionnelle à la concentration des persulfates ajoutés, lorsque la concentration de l'aniline est constante et voisine de 40 g/l, et que le rapport des concentrations molaires initiales d'aniline et de persulfate varie de 2 à 10;

— voisine de — 90 kcal par mole de persulfate.

2.3. *Bilans pondéraux.* — Nous avons en outre déterminé les bilans pondéraux de produits obtenus au cours de la polycondensation, la température et la concentration des réactifs variant dans les limites que nous venons d'indiquer. Il apparaît que le poids de polymère résultant de la réaction est sensiblement indépendant de la température, et proportionnel à la quantité de persulfate utilisée.

3. Propriétés acide-base et d'oxydoréduction des produits de la réaction. — L'étude des propriétés acide-base et d'oxydoréduction

de ces composés a été effectuée par les méthodes décrites antérieurement [(1), (2)]. Les résultats obtenus montrent que les polyanilines présentent toutes des caractères comparables de ce point de vue : elles ont toutes, en effet, un double comportement acide, respectivement fort et faible, et sont toutes réductibles par le titane (III).

Ceci permet déjà de définir quantitativement des caractéristiques d'état des matériaux résultant de la réaction, par la donnée de leur capacité d'échange de protons et d'électrons [(1), (2)]. Si l'on compare alors les différents produits, il apparaît que leur comportement acide est indépendant des conditions de la réaction, et que notamment le rapport de la capacité acide faible au nombre de motifs de la chaîne polymère est sensiblement constant et égal à 0,31 ± 0,02.

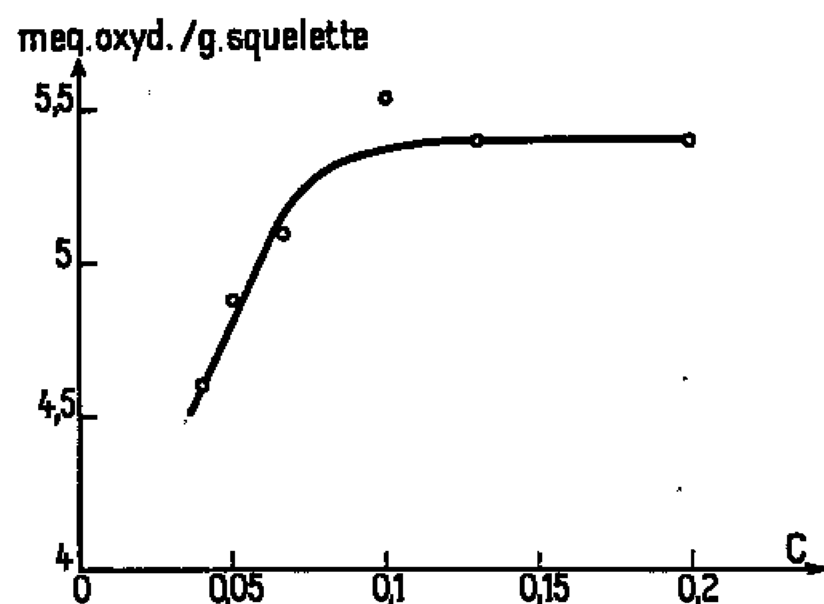


Fig. 3. — Variation de l'état d'oxydation des polymères en fonction de la quantité des persulfates réagissants, la quantité d'aniline initiale étant égale à 0,1 mole, et la température initiale du milieu réactionnel à 25°C.

La capacité oxydante des polyanilines varie au contraire en fonction de la température initiale du milieu réactionnel (*fig.* 2) ou de la concentration des réactifs (*fig.* 3). Le rapport de cette capacité oxydante au nombre de motifs varie de 0,38 à 0,50, si l'on fait varier la température de 0 à 25°C ou le rapport des concentrations molaires d'aniline et de persulfate de 2 à 10.

4. Conclusions. — Les résultats que nous venons d'exposer confirment et complètent certaines des données publiées antérieurement (7). Des différences notables apparaissent par contre, si on les compare aux résultats et conclusions de Green et coll. [(8), (9), (10)]. En effet, l'examen des données cinétiques et des bilans thermiques et pondéraux montre que les mécanismes de la réaction de polycondensation par oxydation de l'aniline restent quantitativement les mêmes, lorsqu'on change les conditions de la réaction, au moins dans le domaine de variation de la température et des concentrations que nous avons exploré. En outre, la discussion détaillée des bilans pondéraux et des capacités d'échange de particules des produits obtenus montre que les polymères résultant de la réaction ne peuvent être que réticulés. Les divergences que nous venons de signaler nous apparaissent liées au fait que les études de Green et coll. ont été effectuées principalement

sur des fractions de bas poids moléculaires des polymères bruts, obtenues à partir de solutions colloïdales dans l'acide acétique.

L'intérêt principal du présent travail nous semble cependant résider dans le fait que la possibilité apparaît de préparer des polymères correspondant à des bilans de constitution différents, en jouant sur les conditions de préparation. Ceci nous a permis d'entreprendre l'étude de l'influence des conditions de préparation sur la conductivité électronique des polyanilines : cette influence est modérée; en effet, l'amplitude maximale de la variation de la conductivité n'est que de 50 % pour les différents produits que nous avons décrits précédemment, lorsque les conditions d'échange de protons et d'eau sont identiques. Il semble, en outre, qu'il soit possible d'établir des corrélations entre la conductivité électronique et l'état d'oxydoréduction de ces matériaux (11).

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) P. Costantini, G. Belorgey, M. Jozefowicz et R. Buvet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6421.

(2) M. Jozefowicz, G. Belorgey, L. T. Yu et R. Buvet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2037.

(3) L. T. Yu, J. Petit, M. Jozefowicz, G. Belorgey et R. Buvet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5026.

(4) M. F. Combarel, G. Belorgey, M. Jozefowicz, L. T. Yu et R. Buvet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 459.

(5) M. Jozefowicz, L. T. Yu, G. Belorgey et R. Buvet, *Comm. Symp. Int. Chim. Macromol.*, I. U. P. A. C. (Prague, 1965) (*J. Polymer Sc.*) (à paraître).

(6) L. T. Yu, S. Borredon, M. Jozefowicz et R. Buvet, *Comm. Symp. Int. Chim. Macromol.*, I. U. P. A. C. (Prague, 1965) (*J. Polymer Sc.*) (à paraître).

(7) J. Piccard et F. de Montmollin, *Helv. Chim. Acta*, 6, 1923, p. 1021 et 1028.

(8) A. G. Green et A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 2388 et 101, 1912, p. 1117; *Ber.*, 45, 1912, p. 1955.

(9) A. G. Green et S. Wolff, *Ber.*, 44, 1911, p. 2570 et 46, 1913, p. 33.

(10) A. G. Green et W. Johnson, *Ber.*, 46, 1913, p. 3769.

(11) Ce travail a été effectué dans le cadre d'une action concertée de Recherches de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique sur la Chimie macromoléculaire.

(École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, Laboratoire de Chimie générale, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dosage des additions 1-4 et 3-4 dans les polyisoprènes par pyrolyse rapide et chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de Mlle **Monique Vacherot** et M. **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

La pyrolyse rapide, effectuée en atmosphère inerte vers 600°C, de polyisoprènes constitués par des additions 1-4 et 3-4 conduit à la formation de l'isoprène mais aussi du dipentène et d'un hydrocarbure voisin. Après étalonnage, la détermination des proportions de ces deux produits par chromatographie en phase gazeuse devient un moyen d'analyse des taux d'additions 1-4 et 3-4 dans les polyisoprènes.

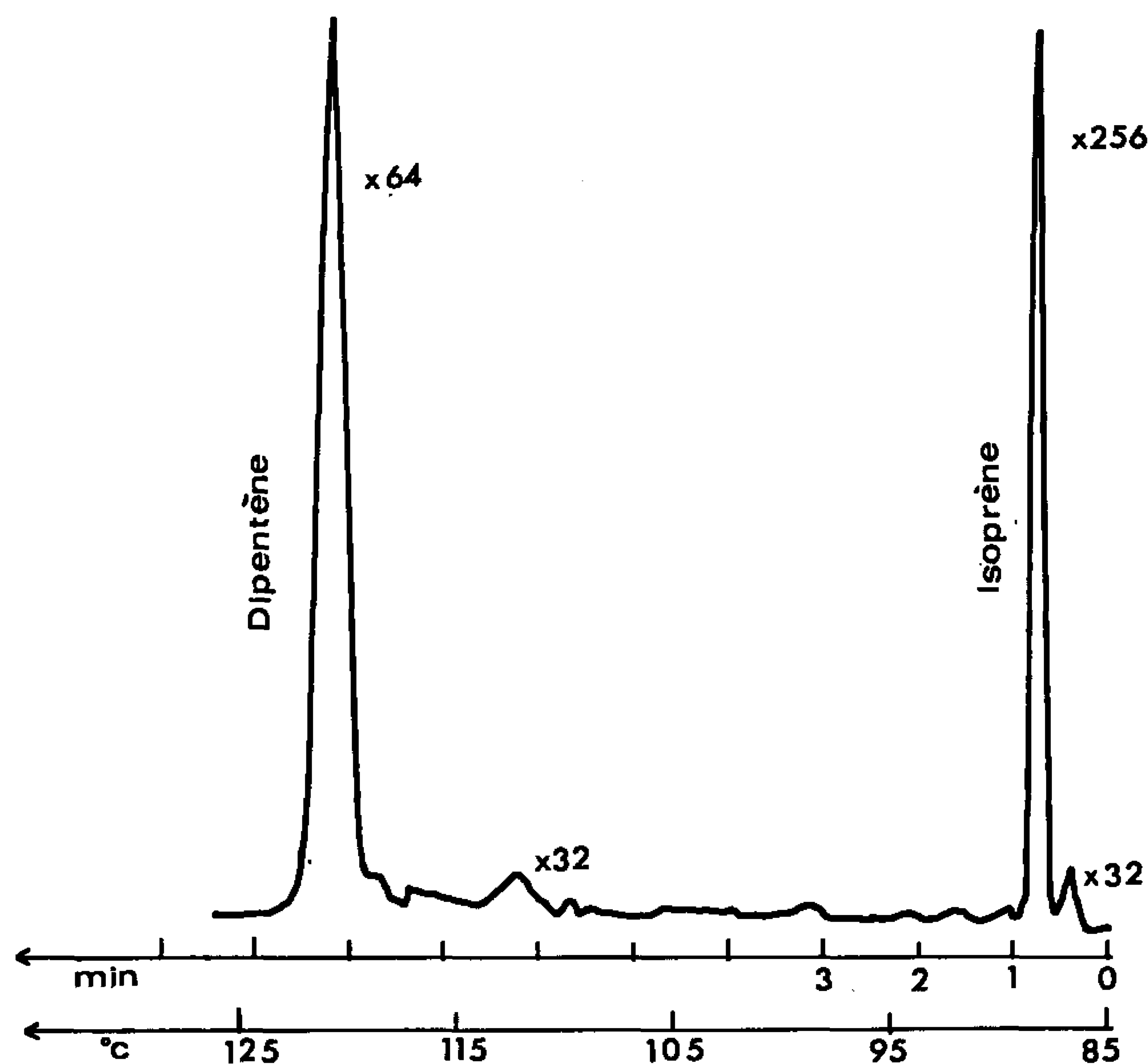
La pyrolyse rapide, en atmosphère inerte, suivie de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits de dégradation est une méthode commode utilisée depuis quelques années pour étudier la structure des copolymères. A notre connaissance, cette méthode n'a pas encore été étendue à l'étude de la microstructure des polyisoprènes de synthèse constitués par des taux variables des divers modes d'addition du monomère. Hulot et Lebel (1) ont simplement signalé que la pyrolyse des polyisoprènes industriels effectuée vers 700°C restitue essentiellement le monomère et, tout récemment, Zulaïca et Guiochon (2) ont observé aussi la formation d'un dimère. D'après les travaux antérieurs, par exemple ceux de Straus et Madorsky (3) qui ont analysé par spectrométrie de masse les produits de la pyrolyse partielle effectuée sous vide entre 300 et 450°C de polyisoprènes 1-4 naturels (hévéa et gutta-percha) et synthétiques, ce dimère est le dipentène.

Nous avons étudié le rendement en dipentène en fonction de la température de la pyrolyse.

Nous avons trouvé par ailleurs que la présence d'additions 3-4 dans les échantillons se traduit par l'apparition d'un hydrocarbure nouveau, voisin du dipentène, que nous n'avons pas identifié. Il s'avère qu'après étalonnage, la détermination des proportions de dipentène et de ce nouveau produit est un moyen d'analyse des taux d'additions 1-4 et 3-4 dans les polyisoprènes.

Techniques expérimentales. — Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse Aerograph modèle 1520, équipé d'une unité de pyrolyse adaptée directement sur l'injecteur de l'appareil. Ce pyrolyseur comprend essentiellement un filament de platine qui peut être chauffé très rapidement à une température comprise entre 400 et 900°C. L'échantillon du polymère à analyser (0,05 mg) est déposé en film sur le filament par évaporation du solvant dans lequel il avait été mis préalablement en solution. La pyrolyse est effectuée directement dans le courant du gaz vecteur en portant pendant 6 s la température du filament à la valeur choisie. Les produits de dégradation ont été séparés par

une colonne de 2 m de long et 1,5 mm de diamètre intérieur remplie de chromosorb W imprégné de 5 % en poids, soit de silicone SE 30, soit de polyalkylèneglycol (Ucon Polar 50 HB 2000). Dans le premier cas, la température de la colonne était fixée à 90°C, dans le deuxième, elle était programmée de 85 à 130°C avec une vitesse constante de 5°C/mn. La détection des produits était assurée par un détecteur différentiel à ionisation de flamme.



Chromatogrammes des produits de la pyrolyse de polyisoprènes (phase stationnaire Ucon Polar HB 2000).

Fig. 1. — Polyisoprène 1-4 *cis* pur.

Des essais préliminaires faits en fonction de la température du filament montrent que la décomposition du polyisoprène est totale à partir de 500°C. On constate, en effet, que la masse des produits de décomposition calculée à partir de l'aire des pics est comparable à celle de l'échantillon pyrolysé.

A cette température et jusque vers 700°C, il se forme moins de 5 % de produits plus volatils que l'isoprène. Ces produits légers, qui n'apparaissent en quantité importante que vers 800°C, sont essentiellement du méthane et de l'éthane. D'après ces résultats, en effectuant la pyrolyse vers 600°C, la décomposition de l'échantillon est totale sans que des réactions autres que des réactions de dépolymérisation soient notables.

Résultats expérimentaux. — Nous disposions des échantillons suivants :

— un polyisoprène naturel 1-4 *cis* (hévéa);

— un polyisoprène naturel 1-4 *trans* (balata);

— des polyisoprènes obtenus par polymérisation en présence de métaux alcalino-terreux ([4]) dont la microstructure a été déterminée par R. M. N. ([5]).

Échantillons.	3-4.	1-4 *cis*.	1-4 trans.	1-2.
1.......	22 %	22 %	56 %	0
2.......	30 »	70 »	0 »	0
3.......	35 »	53 »	12 »	0
4.......	44 »	50 »	6 »	0

En respectant le protocole expérimental défini ci-dessus, nous avons obtenu les résultats suivants :

1. La pyrolyse des polyisoprènes 1-4 *cis* et 1-4 *trans* produit quasi exclusivement de l'isoprène et du dipentène dont l'identification a été confirmée par comparaison avec un produit de référence (*fig.* 1).

La production de dipentène est importante puisque le rapport molaire dipentène/isoprène est égal à 0,35. Ce rapport est indépendant de la masse

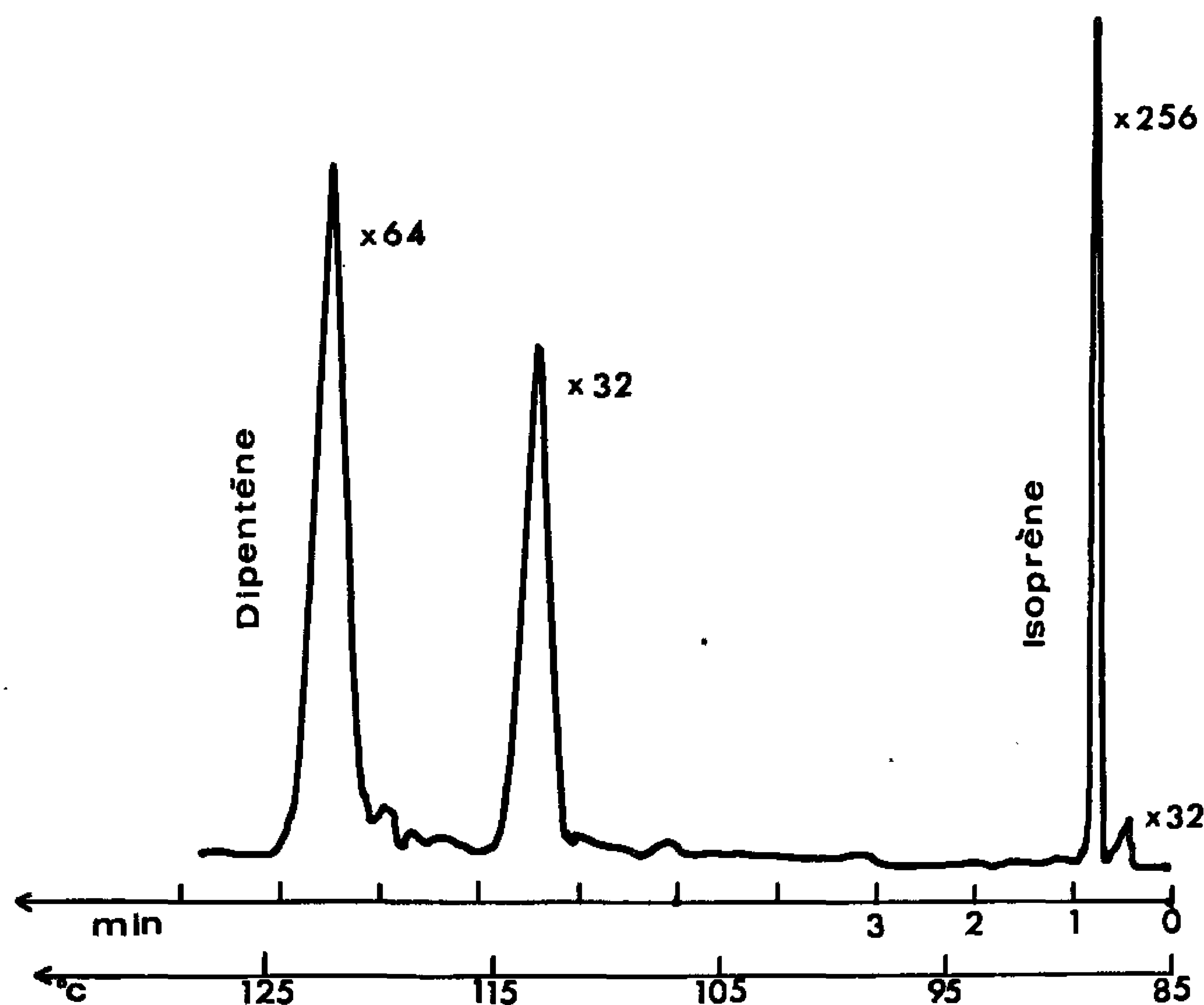


Fig. 2. — Polyisoprène 1-4 (78 %), 3-4 (22 %) (échantillon 1).

moléculaire du polymère mais diminue lorsqu'on augmente la température de pyrolyse. A 800°C, sa valeur reste encore de l'ordre de 0,15.

2. La pyrolyse des échantillons contenant des additions 3-4 fait apparaître un produit de dégradation nouveau qui, d'après les chromatogrammes, est probablement un hydrocarbure en C_{10} dont il reste à préciser la nature (*fig.* 2).

On a observé, par ailleurs, que les aires des pics caractéristiques du dipentène et de l'hydrocarbure voisin varient linéairement en fonction des taux d'additions 1-4 et 3-4 déterminés par R. M. N.

Conclusion. — Ces résultats montrent qu'après étalonnage, la méthode est utilisable pour déterminer commodément les taux d'additions 1-4 et 3-4, tout au moins dans les polyisoprènes dont le mode d'enchaînement des motifs élémentaires est identique. Cette restriction s'impose, en effet, tant que l'étude d'échantillons d'autre provenance n'aura pas précisé l'influence éventuelle du caractère statistique ou séquencé du mode d'enchaînement des motifs 1-4 et 3-4 sur les résultats de la pyrolyse.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) H. Hulot et P. Lebel, *Rev. gén. Caout.*, 40, 1963, p. 969.
(2) J. Zulaïca et G. Guiochon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1351.
(3) S. Straus et S. L. Madorski, *J. Res. N. B. S.*, 50, 1953, p. 165.
(4) Echantillons de J. P. Kistler, F. Schue, J. P. Dole-Robbe, A. Maillard, M. Brini et A. Deluzarche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3149 et J. P. Kistler, *Congrès de Chimie macromoléculaire*, I.U.P.A.C., 1965, Communication P. 340.
(5) Yung yu Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1134 et 1793.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation de polyuréthannes dérivés du diisocyanate de ferrocénylène*-1.1'. Note (*) de MM. **Pierre Petrovitch** et **Henri Valot**, présentée par M. Georges Champetier.

Des polyuréthannes ont été préparés par action du diisocyanate de ferrocénylène-1.1' sur l'éthanediol, l'hexanediol-1.6, le décanediol-1.10, l'alcool téréphtalique, le di-(hydroxyméthyl)-1.1' ferrocène et l'hydroquinone. Ces polymères sont tous insolubles dans les solvants usuels. Leur stabilité thermique a été étudiée par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

Okawara et coll. ([1]) ont préparé des polyuréthannes dérivés du diisocyanate de ferrocénylène-1.1' en chauffant au reflux dans le toluène, le diacidylazide de ferrocénylène-1.1' avec le butanediol-1.4 et le nonanediol-1.9. Nous avons réalisé cette polyaddition en partant du diisocyanate de ferrocénylène-1.1' soigneusement purifié, et des diols suivants : l'éthanediol, l'hexanediol-1.6, le décanediol-1.10, l'alcool téréphtalique, le di-(hydroxyméthyl)-1.1' ferrocène et l'hydroquinone.

Préparation du diisocyanate de ferrocénylène-1.1'. — Comme Okawara et coll. ([1]) et Schaaf et Lenk ([2]), nous sommes passés par l'intermédiaire du diacidylazide de ferrocénylène-1.1' pour préparer ce diisocyanate, quoique nous ayons préféré transposer à notre cas la méthode de préparation de l'acidylazide de ferrocényle décrite par Arimoto et Haven ([3]).

Ainsi, des quantités équimoléculaires de dichlorure de l'acide ferrocène dicarboxylique-1.1' et d'azoture de sodium ont été traitées dans l'acétone pour donner le diacidylazide de ferrocénylène-1.1' avec un rendement de 79 %, F 113-115°C [litt. 115°C ([1]), ([2])].

Préparation des polyuréthannes. — Des quantités stœchiométriques de diisocyanate de ferrocénylène-1.1' et de diol ont été chauffées dans le toluène anhydre (sauf dans le cas de l'éthanediol, pour lequel le milieu réactionnel a été l'acétone anhydre), au reflux, pendant 5 h. Les polymères ont été filtrés, lavés au toluène chaud, à l'hexane puis à l'éther et enfin séchés, à poids constant.

Étude des polyuréthannes. — Dans le tableau I sont rassemblés les résultats analytiques relatifs à ces différents produits de polyaddition. Les quelques divergences observées entre les valeurs trouvées et calculées n'ont encore pu être expliquées; il est probable qu'elles soient dues à des réactions secondaires difficiles à mettre en évidence.

Ces polymères sont insolubles dans les solvants ordinaires, seul le diméthylsulfoxyde les dissout partiellement. L'acide formique s'est révélé être un assez bon solvant, mais présente l'inconvénient de provoquer une oxydation des motifs ferrocène en ferricénium. Aucun solvant n'a provoqué le gonflement de ces polymères.

TABLEAU I.

Diol.	Rdt (%).	Analyse élémentaire. Calculé (%). C.	H.	N.	Fe.	Trouvé (%). C.	H.	N.	Fe.	Aspect.
I : Éthanediol..	12	50,93	4,26	8,48	16,91	50,52	4,29	7,97	17,30	Poudre jaune foncé
II : Hexane-diol-1.6....	47	55,97	5,74	7,25	14,46	56,33	5,78	7,85	14,42	Poudre jaune clair
III : Décane-diol-1.10...	61	59,74	6,83	6,33	12,62	60,07	6,62	6,19	14,12	Poudre jaune clair
IV : Alcool téré-phtalique...	39	59,11	4,46	6,90	13,75	60,33	4,84	7,84	13,88	Poudre jaune foncé
V : Hydro-quinone....	83	57,16	3,73	7,40	14,76	56,82	4,11	6,91	16,20	Poudre marron
VI : Di-hydroxy-méthyl)-1.1' ferrocène...	–	56,06	4,31	5,44	21,72	52,03	4,53	–	23,40	Poudre marron

Cette insolubilité ne nous a pas permis de déterminer les masses moléculaires moyennes de ces polymères par les méthodes classiques. Nos tentatives de mesure de ces masses par dosage des fonctions terminales se sont soldées par des échecs.

Des liaisons hydrogène intermoléculaires nombreuses et certainement très solides sont vraisemblablement à l'origine de cette insolubilité. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de très nombreux polyuréthannes.

Dans le tableau II, sont rassemblés les points de fusion et de décomposition thermique de ces divers polymères. Ces résultats sont issus, d'une part de l'observation visuelle de la fusion par les moyens classiques, d'autre part par l'étude thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle. Nous n'y avons pas porté les données correspondant au polymère préparé à partir du di-(hydroxyméthyl)-1.1' ferrocène, sa composition élémentaire étant trop différente de celle calculée.

TABLEAU II.

	Diol.	F (°C).	Déc. (°C).	Domaine de réaction exothermique (°C).
I.	Éthanediol	155	155	100–190
II.	Hexanediol-1.6	115	165	125–200
III.	Décanediol-1.10	91	200	90–200
IV.	Alcool téréphtalique	185	190	135–190
V.	Hydroquinone	225	180	155–220

L'analyse thermique différentielle de ces polymères montre l'existence d'une réaction exothermique qui se manifeste dans des domaines de température légèrement différents selon les corps étudiés (entre 100 et 200°C environ). Il semble qu'on puisse rapprocher ces réactions de celles étudiées par Laasko et Reynolds [4] concernant les diuréthannes.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) M. Okawara, Y. Takemoto, H. Kitaoka, H. Aruki et E. Inoto, *J. Chem. Soc. Jap.*, 65, 1962, p. 685.
(2) R. L. Schaaf et C. T. Lenk, *J. Chem. Eng. Data*, 9, 1964, p. 103.
(3) F. S. Arimoto et A. C. Haven, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6295.
(4) T. M. Laasko et D. D. Reynolds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5717.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline du métaniobate de plomb rhomboédrique.* Note (*) de M. **Henry Brusset**, Mme **Hélène Gillier-Pandraud** et M. **René Mahé**, présentée par M. Paul Pascal.

La maille élémentaire trigonale ($a = 10{,}501$ Å et $c = 11{,}555$ Å) contient 9 molécules $PbNb_2O_6$ et appartient aux groupes spatiaux R 32 ou R 3*m*; le test statistique de Howells, Phillips et Rogers a éliminé le groupe R $\bar{3}$*m*.

La mise en évidence, sur le diagramme de cristal tournant autour de $\vec{c}$, d'une pseudo-maille de paramètre $c/3 = 3{,}851$ Å conduit à l'hypothèse d'une structure triplement stratifiée, les octaèdres d'oxygène étant liés par leurs sommets suivant cet axe.

Onze strates du réseau réciproque, orthogonales à $\vec{c}$, ont été enregistrées avec la longueur d'onde du cuivre, au moyen d'un goniomètre de Weissenberg, selon la technique des films multiples.

L'utilisation d'un cristal lamellaire, très absorbant ($\mu_1 = 850\ \text{cm}^{-1}$ pour λ_{Cu}) possédant des faces développées en zone avec l'axe de rotation explique l'important effet d'absorption. Des corrections ont été faites pour les quatre premières strates par la méthode approximative adoptée par Mac Gillavry et Vos [1]. Le dédoublement K_{α_1} et K_{α_2} des taches diffractées aux grands angles, ainsi que les effets de Lorentz et de polarisation ont été corrigés sur les intensités mesurées au microdensitomètre.

Les facteurs de diffusion atomique ont été extrapolés à partir des valeurs données dans les *Tables internationales* [2] en admettant l'existence d'ions Pb^{+2}, Nb^{+5} et O^{2-}.

Les sections de Patterson $P(uv_0w)$ pour $v_0 = 0$ et $v_0 = 1/3$ vérifient la répartition en trois couches alternées des atomes de plomb et de niobium.

Les sections de Patterson $P(uvw_0)$ pour $w_0 = 0$. $w_0 = 1/3$ mettent en évidence les vecteurs interatomiques $\overrightarrow{\text{Pb-Pb}}$ et $\overrightarrow{\text{Nb-Nb}}$ tandis que pour $w_0 = 1/6$ nous obtenons les vecteurs $\overrightarrow{\text{Pb-Nb}}$.

La comparaison entre la section $P(uv\,1/6)$ expérimentale et la répartition des vecteurs théoriques $\overrightarrow{\text{Pb-Nb}}$ correspondant à chacune des combinaisons possibles dans le groupe R 32 exclut l'appartenance de la structure à ce groupe spatial.

La distribution des atomes lourds dans le groupe R 3*m*, telle que :

— Pb_1, Pb_2, Pb_3 en (3 *a*) :

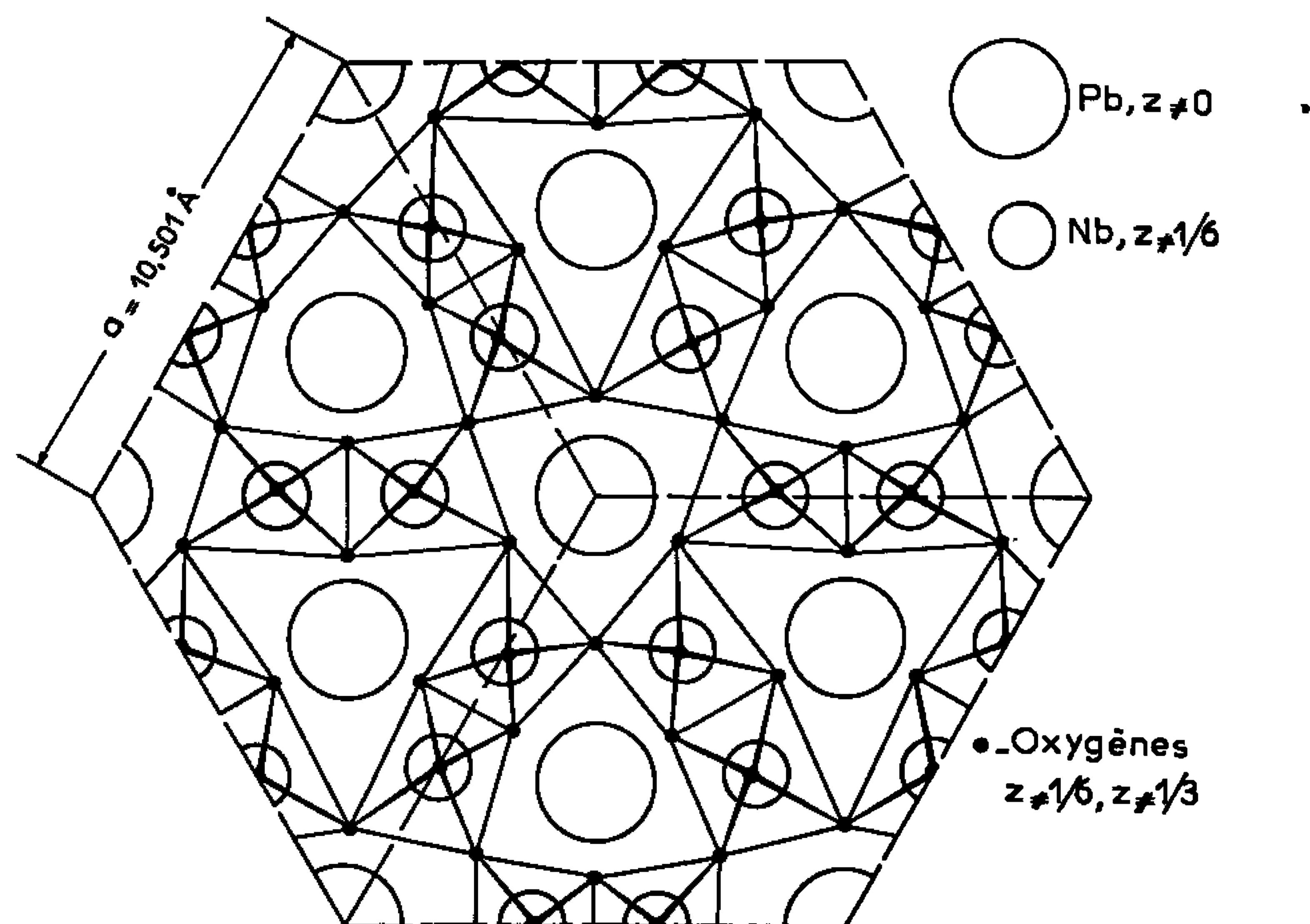
	x.	*y*.	*z*.
Pb_1	0	0	0
Pb_2	0	0	$\# 1/3$
Pb_3	0	0	$\# 2/3$

— Nb en (18 *c*) :

	x.	*y*.	*z*.
Nb.............	# 0	# 1/3	# 1/6

vérifie la fonction de Patterson expérimentale et met en évidence la pseudo-maille hexagonale de paramètres (*a*, *b*, *c*/3).

L'affinement de la structure, effectué sur ordinateur I. B. M. 7094 selon le programme de Busing, Martin et Levy ([3]) a comporté plusieurs stades : affinement des coordonnées des atomes lourds, puis introduction des 54 atomes d'oxygène, localisés par section de densité électronique.



Projection sur xOy d'une couche de la structure de $PbNb_2O_6$ rhomboédrique.

Le facteur de reliabilité est finalement égal à 0,15.

Les coordonnées des atomes, exprimées en fraction de bord de maille et les facteurs d'agitation thermique sont les suivants :

	Positions de Wyckoff.	*x*.	Écart-type = σ(*x*).	*y*.	Écart-type = σ(*y*).	*z*.	Écart-type = σ(*z*).	(Å²).
Pb_1......	3 *a*	0	–	–	–	0	–	0,47
Pb_2......	3 *a*	0	–	0	–	0,357 1	0,000 8	9,47
Pb_3......	3 *a*	0	–	0	–	0,668 9	0,001 2	0,47
Nb.......	18 *c*	0,345 3	0,001 0	0,347 8	0,001 0	0,162 9	0,001 0	0,70
O_1.......	18 *c*	0,371	0,019	0,314	0,023	0,016	0,015	2,00
O_2.......	9 *b*	0,572	0,018	–	–	0,165	0,010	3,00
O_3.......	9 *b*	0,834	0,015	–	–	0,200	0,008	3,00
O_4.......	9 *b*	0,425	0,017	–	–	0,193	0,011	3,00
O_5.......	9 *b*	0,114	0,014	–	–	0,129	0,009	3,00

La répartition des atomes de plomb (*z* # 0), de niobium (*z* # 1/6) et d'oxygène (*z* # 1/6) et (# 1/3) est représentée par la figure 1.

Les distances Nb-Nb qui sont de deux ordres : 3,22 et 3,60 Å mettent en évidence le fait que les octaèdres d'oxygène au centre desquels sont situés les atomes de niobium sont liés par une arête ou un sommet.

Les distances Nb-O comprises entre 1,80 et 2,15 Å, sont proches de la somme des rayons ioniques théoriques (4) qui est de 2,10 Å.

Les distances Pb-O les plus courtes sont de l'ordre de 2,60 Å, ce qui montre le caractère fortement homopolaire de la liaison.

Les atomes de plomb se trouvent au sommet d'une pyramide dont la base triangulaire est constituée par les oxygènes les plus proches; les six autres oxygènes, sensiblement dans le même plan que le plomb, sont légèrement plus éloignés.

La propriété de Pb^{2+} de donner des liaisons trigonales comme dans Pb_3O_4 (5), influe certainement d'une manière importante dans l'édification trigonale de la phase rhomboédrique.

Si l'on admet que la phase orthorhombique de $PbNb_2O_6$ est isotype des bronzes de tungstène (6), on peut remarquer que les octaèdres d'oxygène de cette phase sont liés les uns aux autres par un sommet, alors que dans la phase rhomboédrique, la moitié d'entre eux sont liés par une arête.

La transition orthorhombique → rhomboédrique, essentiellement irréversible, doit en effet, correspondre à une réorganisation plus stable de la charpente octaédrique.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) C. H. Mac Gillavry et H. J. Vos, *Z. Krisl.*, 105, 1943, p. 257.

(2) *X. Ray international crystallographie tables*, The Int. Union of Cryst., Kynoch Press, 1962.

(3) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, O. R. N. L.-TM 305, Contract n° W 7405, 1962.

(4) L. Pauling, *The nature of the Chemical Bond*, 3e éd., Cornell University Press, New York, 1960, p. 514.

(5) A. Bystrom et Westgren, *Arkiv. Kemi. Min. geol.*, 16 B, n° 14, 1943.

(6) M. H. Francombe et B. Lewis, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 696.

(*École Normale Supérieure,*
Laboratoire de Recherches de Chimie systématique,
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des bromures basiques de cadmium.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Daniel Groult**, présentée par M. Paul Pascal.

Plusieurs modes de préparation de bromures basiques de cadmium ont été donnés [(1), (2), (3)] qui conduisent à la précipitation de l'hydroxybromure CdOHBr et à celle de composés moins bien définis. Nous avons essayé de préciser les formules de ces derniers en étudiant systématiquement l'action de l'hydroxyde de cadmium sur les solutions aqueuses de bromure neutre, à l'ébullition.

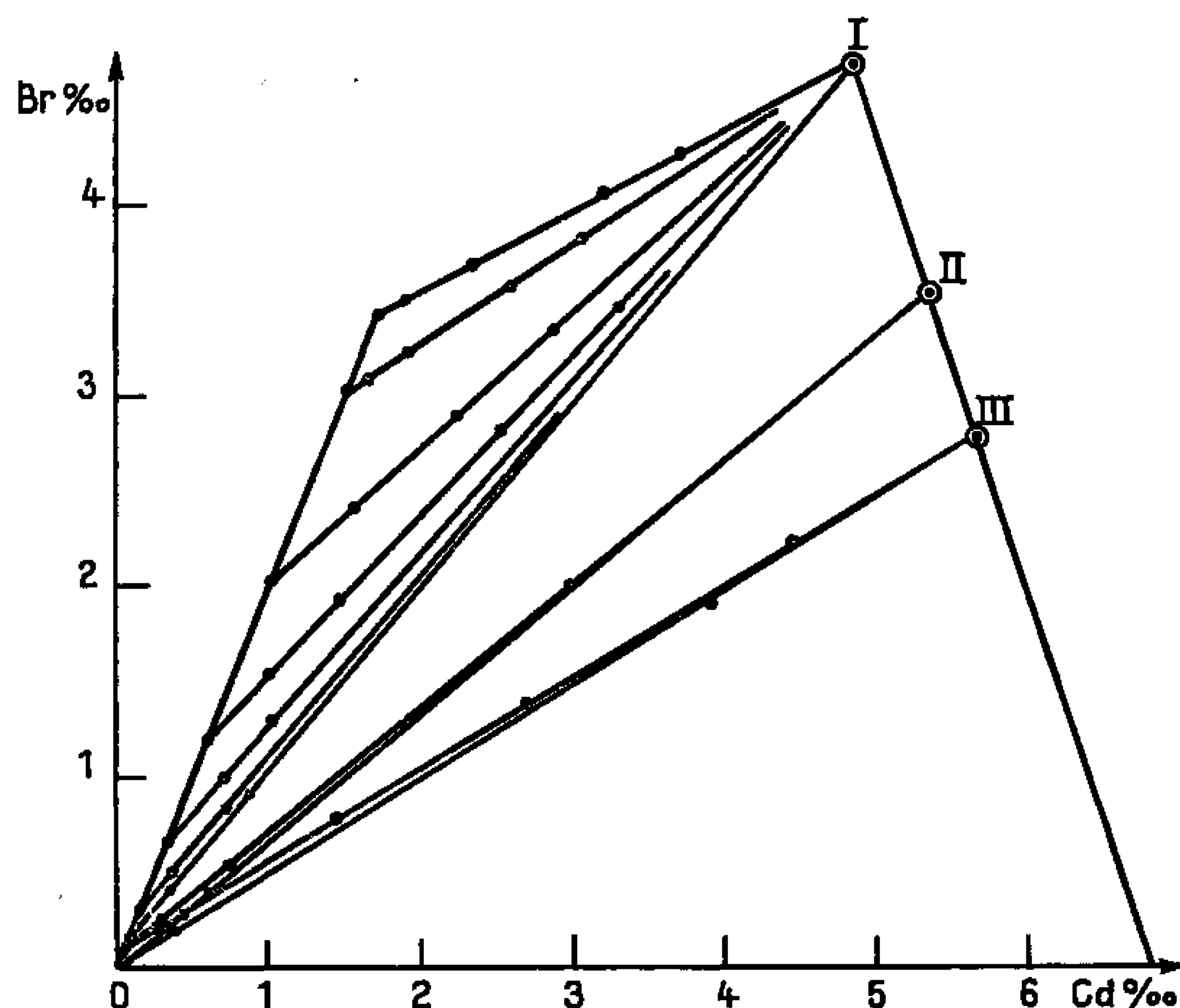


Fig. 1.

La concentration des solutions initiales a varié de 0,005 à 1,85 mole de sel neutre pour 1000 g de solution et corrélativement leur température d'ébullition de 100 à 112°; selon la concentration 2 à 10 g d'hydroxyde ont été introduits dans les solutions bouillantes.

Deux hydroxydes, différents par l'intensité de leurs raies de diffraction ont été utilisés, l'un en paillettes obtenu suivant la méthode de De Schulten (4) que nous croyons pouvoir assimiler à la variété α de Feitknecht (5), l'autre pulvérulent, commercial que l'on peut reproduire par addition d'une solution de chlorure de cadmium à une solution décinormale de potasse et identifier à la forme β de Feitknecht. Par ailleurs, celle-ci peut être obtenue par pulvérisation de l'hydroxyde α.

Les réactions ont été suivies en fonction du temps pendant 150 h à l'aide d'examens röntgénographiques des solides lavés ou non à l'alcool, et de

mesures de pH sur les solutions refroidies. La méthode des restes a été appliquée pour déterminer la nature des phases solides présentant uniquement des spectres caractéristiques.

A cet effet, après décantation et centrifugation cinq prélèvements de mélanges variés de liqueur mère et de solide ont été traités par de l'acide sulfurique à 10 %. La teneur en cadmium a été déterminée par complexométrie. Le brome a été dosé par gravimétrie sous forme de bromure d'argent. La teneur en eau a été évaluée par différence.

Les résultats analytiques ont été groupés sur la figure 1. Les droites de restes concourent aux points I, II et III dont les coordonnées ont permis d'établir les formules des bromures basiques, $CdBr_2$, 1, 2 ou 3 $Cd(OH)_2$ comme le montre le tableau où sont groupés les rapports Br/Cd et H_2O/Cd relatifs aux valeurs théoriques, trouvés par la méthode des restes et par analyses directes des solides lavés à l'alcool.

		$CdBr_2$, $Cd(OH)_2$.	$CdBr_2$, 2 $Cd(OH)_2$.	$CdBr_2$, 3 $Cd(OH)_2$.
Br/Cd	Théorique	1,000	0,666	0,500
	Méthodes des restes	1,000	0,668	0,500
	Solide lavé	1,002	0,653	0,501
H_2O/Cd	Théorique	0,500	0,666	0,750
	Méthode des restes	0,494	0,679	0,753
	Solide lavé	0,510	0,675	0,720

Le premier et le troisième faisceau de droites correspondent à des équilibres stables, obtenus au bout d'environ 5 jours d'ébullition à partir de solutions initiales titrant respectivement de 1,85 à 0,075 et de 0,075 à 0,005 mole de bromure neutre pour 1000 g de solution.

Le deuxième faisceau est relatif à un sel instable formé au bout d'une durée variant de 1 à 5 h selon les concentrations, comprises entre 0,005 et 0,075. Ce composé évolue en fonction du temps. Dans les solutions de concentrations initiales comprises entre 0,075 et 0,035, il se transforme en $CdBr_2$, $Cd(OH)_2$ qui lui-même s'hydrolyse pour donner $CdBr_2$, 3 $Cd(OH)_2$; au-dessous de la concentration 0,035, il fait place directement au sel le plus basique.

Si l'on a mis en œuvre l'hydroxyde en paillettes, $CdBr_2$, 2 $Cd(OH)_2$ n'apparaît plus; on obtient directement $CdBr_2$, $Cd(OH)_2$ ou $CdBr_2$, 3 $Cd(OH)_2$ suivant la concentration. Le composé instable se retrouve si cet hydroxyde a été pulvérisé.

Les solutions finales diffèrent peu des solutions initiales, les quantités d'hydroxyde ajoutées étant relativement faibles et les sels basiques formés extrêmement peu solubles. En effet, la limite des zones de formation des deux sels stables se situe à la concentration finale de 0,055 au lieu de 0,075.

Les courbes *a* et *b* reproduites sur la figure 2, ont été tracées en portant les valeurs des pH en fonction de la concentration en cadmium des solutions initiales et finales. La courbe *b* présente des points de rebroussement nets aux limites des zones de formation des sels.

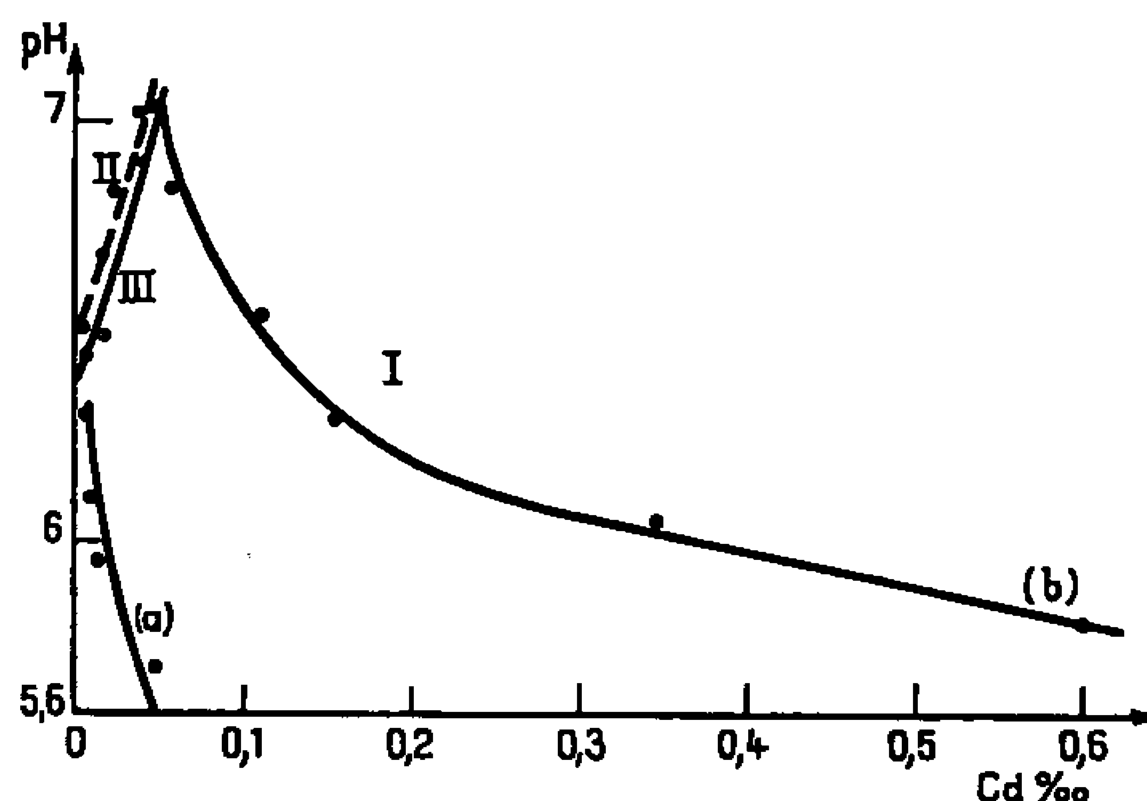


Fig. 2.

Les spectres de diffraction ont été obtenus par transmission du rayonnement K_α du cuivre isolé au moyen d'un monochromateur à lame de quartz. La position et l'intensité des raies ont été déterminées par enregistrement graphique à l'aide d'un diffractomètre à compteur Geiger-Müller relié à un circuit intégrateur.

Les équidistances des hydroxydes (tableau I) ont été indexées dans le système hexagonal attribué par Feitknecht, avec les paramètres $a = 3{,}50$ Å $c = 4{,}71$ Å, très peu différents de ceux donnés par cet auteur.

TABLEAU I.

	Forme β.			Forme α.			Forme β.			Forme α.	
	d Å		$\frac{I}{I_0}$	d Å	$\frac{I}{I_0}$		d Å		$\frac{I}{I_0}$	d Å	$\frac{I}{I_0}$
h, k, l.	calc.	mes.		mes.		h, k. k,	calc.	mes.		mes.	
0 0 1...	4,710	4,714	75	—	—	2 0 0...	1,515	1,514	10	1,513	10
1 0 0...	3,031	3,029	75	3,024	100	2 0 1...	1,442	1,441	15	1,440	2
1 0 1...	2,549	2,547	100	2,546	5	1 1 2...	1,404	1,403	5	—	—
1 0 2...	1,859	1,858	40	—	—	1 0 3...	1,394	1,392	5	—	—
1 1 0...	1,750	1,747	30	1,746	35	2 0 2...	1,274	1,273	5	—	—
1 1 1...	1,640	1,638	25	1,638	2						

Les distances réticulaires trouvées pour la forme α correspondent à des raies nettes de même position que celles de la forme β, alors que Feitknecht signale un déplacement des raies.

La comparaison de leurs diagrammes montre l'isotypie du bromure basique $Cd(OH)_{1,5}\,Br_{0,5}$ et de l'hydroxychlorure de magnésium $Mg(OH)_{1,5}\,Cl_{0,5}$ décrit par P. M. de Wolff, L. Walter-Lévy et Y. Bianco [6]. L'indexation des plans réticulaires a par suite été effectuée dans le système

orthorhombique par analogie avec cet hydroxychlorure (tableau II). Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants :

$$a = 6,860 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 10,049 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c = 7,515 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

TABLEAU II.

k, h, l.	dÅ calc.	dÅ mes.	I/I_0	k, h, l.	dÅ calc.	dÅ mes.	I/I_0	k. h. l,	dÅ calc.	dÅ mes.	I/I_0
0 1 1...	6,019	6,026	50	2 2 0...	2,833	2,831	10	2 0 3...	2,023	2,023	20
1 1 0...	5,666	5,668	30	2 0 2...	2,533	2,533	100	0 3 3...	2,006	2,006	15
0 2 0...	5,024	5,025	5	0 0 3...	2,505	2,509	55	2 1 3...	1,983	1,983	5
1 1 1...	4,524	4,521	25	2 1 2...	2,456	2,455	5	3 0 2...	1,953	1,956	5
0 0 2...	3,757	3,756	5	0 1 3...	2,430	2,431	5	1 5 0...	1,928	1,927	5
1 1 2...	3,131	3,129	85	2 3 0...	2,396	2,397	5	3 3 0...	1,888	1,884	25
0 3 1...	3,059	3,060	20	1 3 2...	2,349	2,349	20	2 4 2...	1,783	1,783	35
0 2 2...	3,009	3,009	25	3 0 0...	2,286	2,283	20	4 0 0...	1,715	1,716	10
2 1 1...	2,980	2,980	5	3 1 0...	2,229	2,227	15	0 4 4...	1,504	1,505	20

Avec 2 molécules par maille on calcule une densité théorique de 4,56 g.cm^{-3}, en bon accord avec la densité de 4,54 g.cm^{-3} déterminée expérimentalement. Compte tenu de l'analogie de $CdBr_2$, $3\,Cd(OH)_2$ avec $MgCl_2$, $3\,Mg(OH)_2$ et d'une façon générale avec la série des sels de structure type atacamite définie par W. Feitknecht et H. R. Oswald (7), le groupe spatial probable est P *nam* ou P *na* 2_1.

Les équidistances réticulaires et intensités correspondantes relatives aux sels basiques CdOHBr et $Cd(OH)_{1,33}Br_{0,66}$ sont les suivantes :

CdOHBr : 6,044 (30); 4,662 (10); 4,324 (2); 3,249 (15); 3,127 (5); 3,026 (100); 2,990 (15); 2,949 (10); 2,926 (10); 2,767 (5); 2,679 (5); 2,580 (15); 2,420 (30); 2,354 (15); 2,266 (10); 2,061 (10); 2,014 (5); 1,986 (15); 1,974 (10); 1,942 (5); 1,891 (5); 1,850 (45); 1,833 (20); 1,785 (5); 1,753 (15); 1,610 (2); 1,595 (5); 1,562 (20); 1,512 (2); 1,494 (2); 1,464 (5); 1,446 (5); 1,370 (2); 1,356 (2); 1,336 (5); 1,275 (2); 1,196 (2); 1,191 (5).

$Cd(OH)_{1,33}Br_{0,66}$: 5,785 (45); 3,792 (5); 3,077 (90); 2,946 (20); 2,885 (10); 2,539 (100); 2,326 (35); 1,810 (40); 1,725 (10); 1,559 (10); 1,473 (10).

Ainsi, par action de l'hydroxyde de cadmium sur les solutions de bromure neutre, nous avons pu mettre en évidence, à côté du sel CdOHBr bien connu, deux bromures basiques $Cd(OH)_{1,33}Br_{0,66}$ et $Cd(OH)_{1,5}Br_{0,5}$. Ce dernier est isotype de $Mg(OH)_{1,5}Cl_{0,5}$. Les équidistances réticulaires de ces trois sels et les paramètres du sel orthorhombique sont donnés.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, V, 1962, p. 361.
(2) W. Feitknecht, *Experientia*, 1, 1945, p. 230; *Fortschr. Chem. Forsch.*, 2, 1953, p. 670.
(3) A. K. Kirakosyan, *Zh. Neorgan. Khim.*, 8, 1963, p. 622.
(4) De Schulten, *Comptes rendus*, 72, 1885, p. 101.
(5) W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta.*, 21, 1938, p. 766. *Kolloid. Z.*, 92, 1940, p. 257.
(6) P. M. de Wolff, L. Walter-Lévy et Y. Bianco, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1280.
(7) W. Feitknecht et H. R. Oswald, *Helv. Chim. Acta.*, 47, n° 1, 1964, p. 272.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du binaire* Cr_2O_3-V_2O_5. Note (*)
de M. **Jean Amiel**, Mmes **Denise Colaïtis** et **Danièle Olivier** [1], présentée par M. Paul Pascal.

L'orthovanadate $CrVO_4$ a été retrouvé et son domaine d'existence a été précisé. Un eutectique V_2O_5, $CrVO_4$ a été mis en évidence : il contient moins de 1 % de Cr_2O_3. La température d'eutexie est égale à 650 ± 3°C. L'orthovanadate a un point de décomposition non congruent situé à 886 ± 4°C.

Parmi les vanadates de chrome, seul l'orthovanadate a été obtenu et décrit par K. Brandt en 1943 [[2], [3]], qui opérait soit par voie sèche, soit par voie humide. K. Brandt a donné la structure cristalline de ce vanadate.

Nous avons repris la synthèse de ce composé par voie sèche, et nous avons pu tracer une partie du diagramme binaire Cr_2O_3-V_2O_5, en utilisant l'analyse thermique simple, et l'analyse thermique différentielle. Les spectres de rayons X nous ont permis d'identifier, après une trempe aussi rapide que possible, les différentes phases solides.

L'étude est pour le moment limitée aux températures inférieures à 1000°C. Elle est conduite en mettant en œuvre sur deux appareillages l'analyse thermique simple, et l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermique simple simultanées.

Un premier montage d'analyse thermique simple utilise un four Adamel CT, une nacelle porte échantillon cylindrique ($\varnothing = 25$ mm, $h = 100$ mm) en platine (contenance : 50 g), un couple en deux alliages de platinel (44 µV/°C) entre 600 et 1000°C et un enregistreur Micromax Meci modifié (trois zones de potentiel 0-15 mV, 15-30 mV, 30-45 mV). La lecture est de 2°C/mm.

Pour un deuxième montage, nous avons mis au point une tête d'analyse thermique spéciale, à trois éléments [4], adaptable sur l'appareil Netzsch, deux éléments servant à l'analyse thermique différentielle (A. T. D.), le troisième à l'analyse thermique directe (A. T.) (*fig.* 1) avec pour cette dernière une sensibilité moindre que celle du premier appareil.

Chacun de ces éléments est formé d'un support en alumine frittée, dans l'axe duquel est placé un isolateur à deux trous, permettant le passage du couple, et dépassant du sommet du support. Une nacelle porte échantillon en platine ($\varnothing = 11$ mm, $h = 48$ mm; contenance : 13 g) vient s'adapter sur le support, et coiffe étroitement le couple, sans toucher toutefois la soudure. Le couple différentiel est en deux alliages de platinel, le couple thermique simple est en platine-platine rhodié (11 µV/°C) entre 600 et 1000°C, sensibilité imposée par le système d'enregistrement de l'appareil Netzsch. La lecture est faite pour le premier à 0,03°C/mm, et pour le second 2,8°C/mm.

Les échantillons sont préparés à partir des oxydes de vanadium et de chrome (produits Merck). Ils sont broyés ensemble au mortier et mélangés intimement par passage sur tamis. Afin d'éviter la réduction partielle de V_2O_5 en V_2O_4 les mesures sont faites sous un faible débit d'oxygène.

La substance de référence est le carbure de silicium. Le mélange en expérience, est d'abord soumis à une montée en température à 120°C/h, de façon à dépasser le liquidus, et à obtenir une meilleure homogénéité par diffusion d'un composé dans l'autre. Puis, il est laissé à 600°C pendant

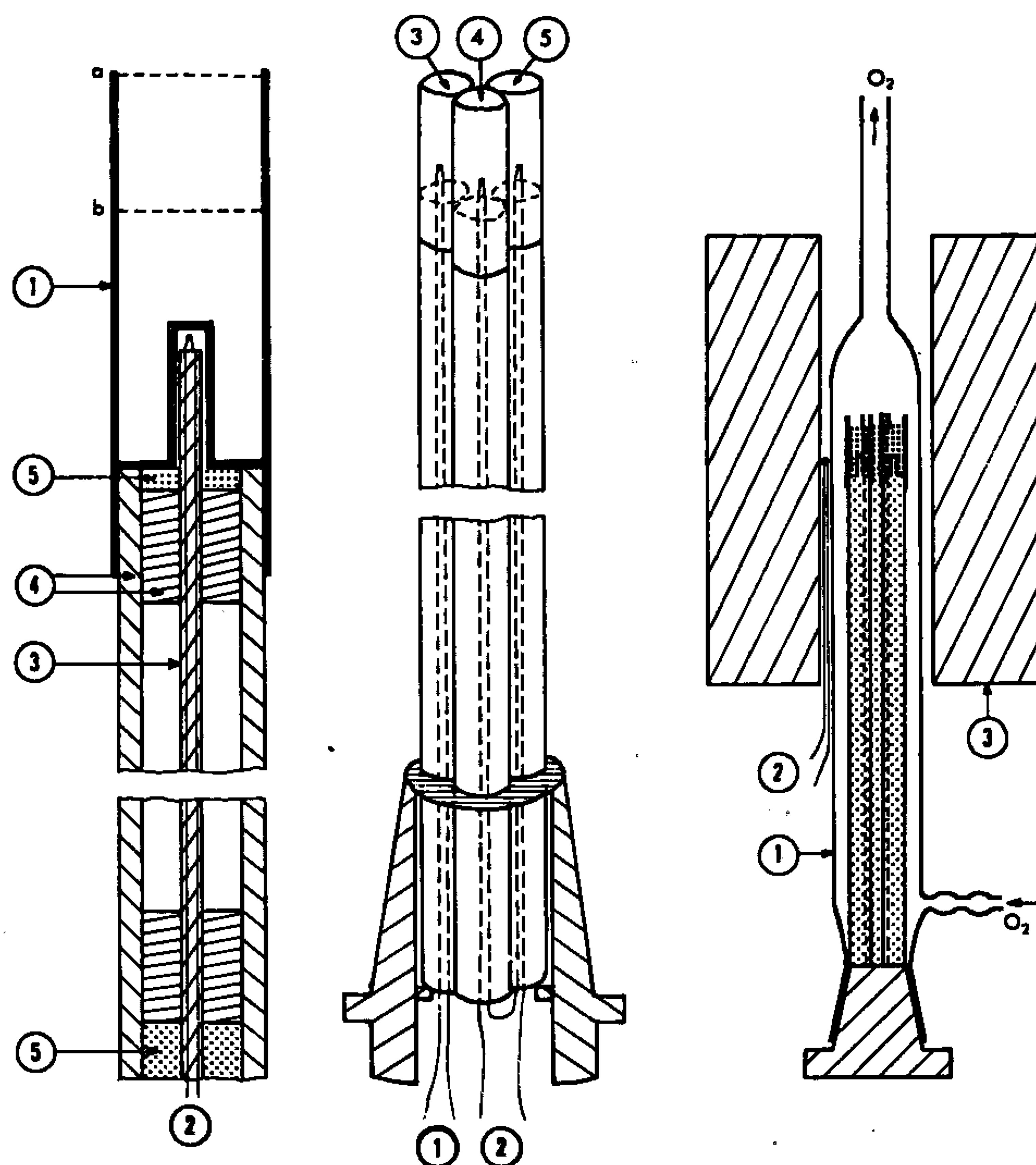


Fig. 1.

(*a*) Ordonnance d'un élément de mesure :

(1) Creuset en platine :
(*a*) échantillon non fondu
(*b*) après fusion

(2) Couple platinel-platinel

(3) Isolateur deux trous en alumine

(4) Isolateur un trou en alumine

(5) Ciment aux silicates

(*b*) Tête de mesure à trois éléments :

(1) F. E. M. d'analyse thermique

(2) F. E. M. A. T. D.

(3) Échantillon A. T.

(4) Substance de référence

(5) Échantillon A. T. D.

(*c*) Montage de la tête A T D dans le four :

(1) Tube en silice

(2) Couple de régulation

(3) Branchement du four

une nuit. Il est maintenu 1 h à 50°C environ au-dessous de la température présumée pour la transition. La vitesse de chauffe est alors réglée à 60°C/h.

Il est également effectué quelques recuits de façon à repérer les points caractéristiques en notant les invariants.

Les spectres X de poudre Debye et Scherrer des produits trempés sont faits avec une anticathode en chrome, rayonnement K_α du chrome, durée de pose 3 h.

L'orthovanadate $CrVO_4$ a été retrouvé. Un eutectique entre $CrVO_4$ et V_2O_5 a été mis en évidence, il contient moins de 1 % de Cr_2O_3. La température d'eutexie est égale à 650 ± 3°C. L'orthovanadate a un point de décomposition non congruent situé à 886 ± 4°C.

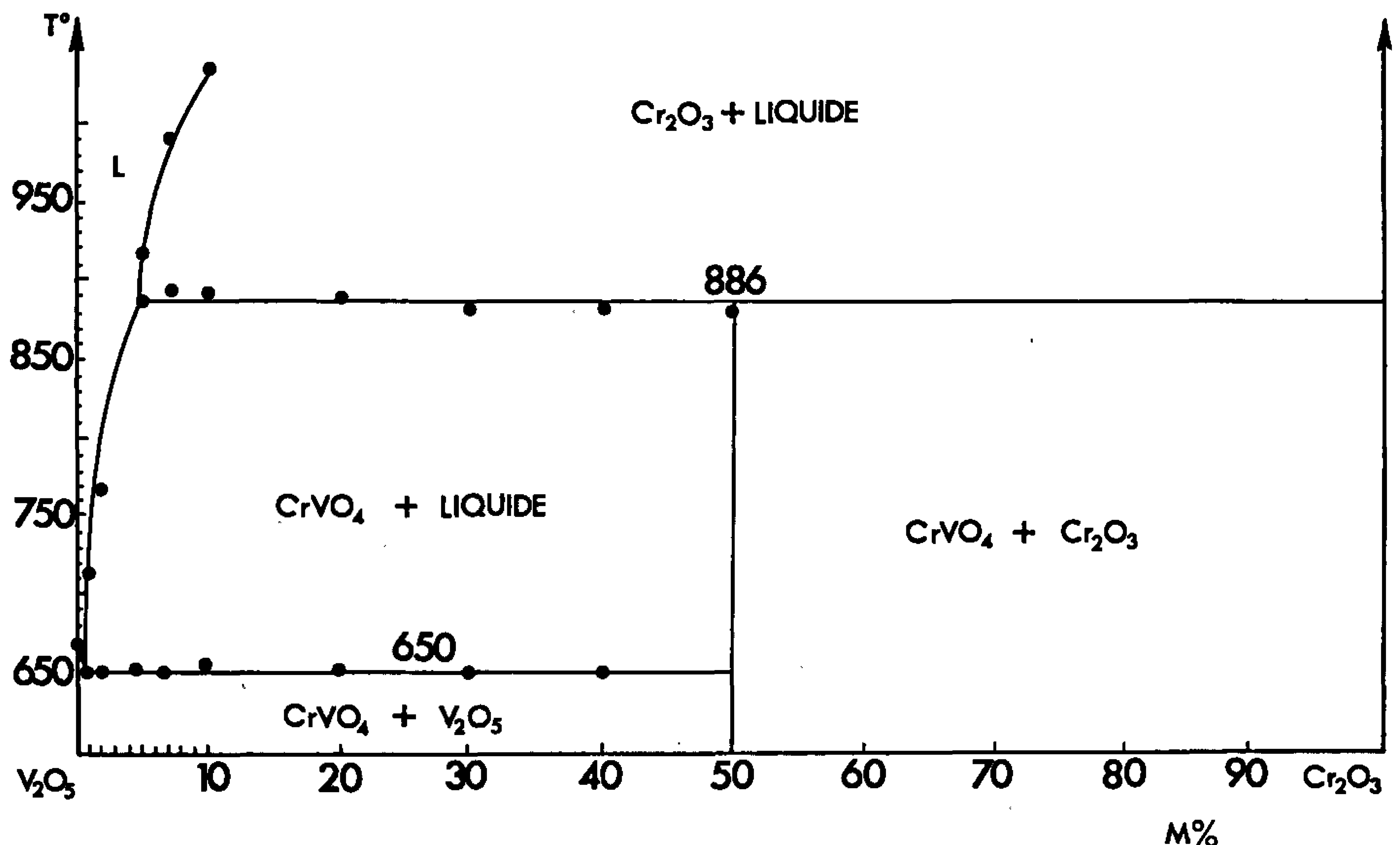


Fig. 2.

Le métavanadate ($Cr_2O_3/V_2O_5 = 25$ %) et le pyrovanadate, ($Cr_2O_3/V_2O_5 = 40$ %) de chrome n'ont pu être mis en évidence. Seul un mélange à 30 % chauffé 27 h à 850° a présenté outre les raies de V_2O_5 et $CrVO_4$ habituelles, des raies supplémentaires que nous avons identifiées à celles d'un pyrovanadate de chrome obtenu en milieux aqueux ([5]). Les mélanges à 30 et 40 % présentent à l'A. T. D. un pic eutectique fourchu, laissant supposer l'existence d'une eutexie métastable à 618°C.

Pour les mélanges contenant 5 à 50 % de Cr_2O_3, on trouve les raies de Cr_2O_3 et de V_2O_5, s'ils ont été portés au four à 886°C puis trempés; les raies de $CrVO_4$ et V_2O_5 si la température est demeurée inférieure à 886°C.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I et dans le diagramme du binaire (*fig.* 2).

TABLEAU I.

Mole %	Solidus.		Liquidus.		Transition.	
Cr_2O_3/V_2O_5.	A.T. (°C).	A.T.D. (°C).	A.T. (°C).	A.T.D. (°C).	A.T. (°C).	A.T.D (°C).
V_2O_5....	670	672	–	–	–	–
1 %....	650	650	715	716	–	–
2	650	654	760	768	–	–
5	650	652	916	916	–	885
7	648	650	990	960	891	886
10	655	654	1035	–	897	890
20	651	654	–	–	887	880
30	651	650	–	–	887	890
40	647	648	–	–	882	875
50	–	–	–	–	892	877

L'étude de ce diagramme sera poursuivie ultérieurement avec un montage permettant d'opérer au-dessus de 1000°C. Il sera complété par l'utilisation de mélanges de V_2O_5 et de pyro ou de métavanadates obtenus en milieu liquide ([5]).

(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) Avec la collaboration technique de Mlle Danièle Rousset.

([2]) K. Brandt, *Arkiv. Kemi Minerai Geol.*, 17 A, n° 6, 1943, p. 1.

([3]) K. Brandt, *Grenzschiehtforschung-Kolloïd Chemie*, A_4, 1944, p. 410.

([4]) M. Bouaziz nous a conseillé au cours de ce travail.

([5]) Mlle Dessolin, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1966 et *Comptes rendus*, 263, série C 1966, (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie des Solides de la Faculté des Sciences,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Une nouvelle famille de bronzes oxygénés de tungstène : la série* Cd_xWO_3. Note (*) de MM. **Daniel Vandeven**, **Michel Pouchard** et **Paul Hagenmuller**, transmise par P. Paul Pascal.

L'action du cadmium métallique sur l'oxyde WO_3 a permis de préparer six phases inédites de type bronze de tungstène dont les propriétés cristallographiques ont été précisées : une monoclinique, une orthorhombique, trois quadratiques et une cubique. Élévation de température et accroissement du taux de cadmium inséré exercent une influence concordante en conduisant à des structures de symétrie croissante. La phase la plus riche obtenue, de formule $Cd_{0,12}WO_3$, possède une structure cubique perovskite, que les bronzes alcalins n'atteignent que pour des taux d'insertion nettement plus élevés.

Les bronzes oxygénés de tungstène de formule M_xWO_3, dans lesquels M est un élément d'insertion monovalent ont été étudiés par de nombreux auteurs, qui mettent en évidence divers types de structures généralement dérivés de ReO_3 (1). Les phases dans lesquelles M comporte un degré d'oxydation supérieur à 1 sont plus rares; pour les éléments divalents les études se limitent aux cas du baryum et du plomb, pour lesquels Conroy et coll. ont mis en évidence deux phases quadratiques Ba_xWO_3 ($0 < x \leqq 0,13$) et Pb_xWO_3 ($0,16 \leqq x \leqq 0,35$) voisines des phases $N_{0,28}WO_3$ et $K_{0,57}WO_3$ de Magneli [(2) à (5)].

Les bronzes oxygénés de cadmium de formule Cd_xWO_3 ont été préparés par action du cadmium métallique sur l'anhydride tungstique WO_3 en tube scellé de vycor. La réaction débute à 1000°C environ. Les phases obtenues ont été étudiées en fonction de la température et du rapport moléculaire $x = Cd/WO_3$.

A 1000°C en tube scellé de vycor les résultats obtenus sont les suivants (*fig.* 1) :

1° $0 \leqq x < 0,005$. — La phase monoclinique Cd_xWO_3 *m* peut être considérée comme une solution solide d'insertion d'ions Cd^{2+} dans la maille de la variété monoclinique de WO_3, le degré d'oxydation moyen du tungstène prenant la valeur $6 - 2x$. La distorsion monoclinique diminue lorsque x croît : l'angle β passe graduellement de 90°,9 à 90°. La phase *o* obtenue pour $x = 0,005$ est isotype de la variété orthorhombique de WO_3 qui s'obtient en l'absence de cadmium au-dessus de 300°C à partir de WO_3 monoclinique (6); ses paramètres sont :

$$a = 7,316 \pm 0,002 \text{ Å}, \quad b = 7,532 \pm 0,002 \text{ Å}, \quad c = 3,848 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

2° $0,005 \leqq x < 0,02$. — La figure 2 représente la variation en fonction de la composition des paramètres de la phase orthorhombique *o* obtenue. Lorsque x augmente, a et b tendent vers une valeur commune (7,41 Å) atteinte pour $x = 0,02$ qui correspond à une symétrie quadratique.

3° $0,02 \leqq x \leqq 0,04$. — Les paramètres de la phase quadratique q_1 ne varient pratiquement pas. Les spectres de poudre peuvent être indexés

avec les paramètres $a = 5,244 \pm 0,004$ Å et $c = 3,867 \pm 0,002$ Å; la densité mesurée pyenométriquement ($d = 7,32 \pm 0,01$) implique deux motifs Cd_xWO_3 par maille. La phase q_1 est isotype de la variété quadratique haute température de WO_3 qui se forme au-dessus de 770°C, elle est également isotype du bronze quadratique $Na_{0,10}WO_3$ [(7), (8)].

L'introduction progressive de faibles quantités de cadmium ($x < 0,02$) dans le réseau monoclinique de WO_3 entraîne une évolution analogue à celle que suscite une élévation de température : tout en conservant un arrangement atomique voisin de celui de ReO_3 le réseau cristallin prend tout à tour une symétrie orthorhombique puis quadratique. L'effet du cadmium introduit, qui occupe les lacunes de coordinence 12, se distingue de celui de la température par une évolution *progressive* de la maille cristalline.

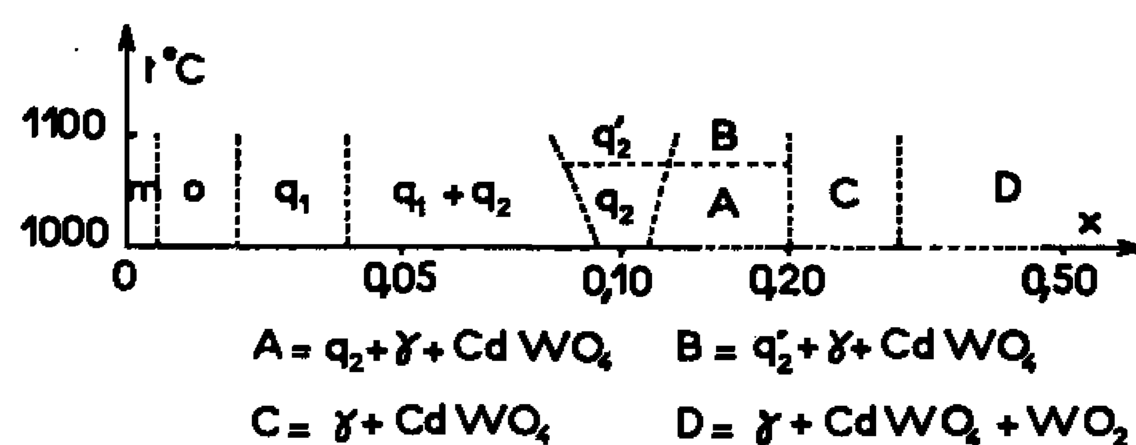


Fig. 1.

4° $0,04 < x < 0,09$. — La phase limite q_1 coexiste avec une autre phase quadratique q_2.

5° $0,09 \leqq x \leqq 0,115$. — Les paramètres de la phase q_2 ne varient pratiquement pas avec x. Dans le spectre de poudre, 27 des 32 raies observées sont indexables dans un système cubique de paramètre $a = 3,776$ Å, mais la totalité des raies s'indexe à partir d'une maille multiple de paramètres $c = 3,776 \pm 0,002$ Å, $a = c\sqrt{2} = 5,328$ Å. La densité mesurée ($d = 7,35 \pm 0,01$) implique deux motifs Cd_xWO_3 par maille quadratique. On est tenté d'en déduire que les atomes de cadmium ne se répartissent pas statistiqeument dans les sites disponibles, mais se placent préférentiellement dans des plans privilégiés en donnant naissance à une surstructure.

6° $0,115 < x < 0,20$. — Par action d'un excès de cadmium la phase $Cd_{0,115}WO_3q_2$ se dismute en tungstate $CdWO_4$ et en oxyde de tungstène γ de composition W_4O_{11} (9).

7° $0,20 \leqq x \leqq 0,27$. — Le bronze $Cd_xWO_3q_2$ n'apparaît plus. $CdWO_4$ est en équilibre avec W_4O_{11-y} γ qui s'appauvrit progressivement en oxygène jusqu'à prendre une composition voisine de $WO_{2,62}$.

8° $0,27 < x < 0,50$. — $CdWO_4$ est en équilibre avec l'oxyde γ de composition limite inférieure et WO_2.

A 1100°C en tube scellé de vycor les domaines d'existence des phases Cd_xWO_3 *m*, *o* et q_1 ne sont pratiquement pas modifiés. Une phase quadratique q'_2 apparaît, son domaine d'existence correspond à $0{,}075 \leq x < 0{,}12$. Pour $0{,}04 < x < 0{,}075$ q_1 et q'_2 coexistent, pour $x > 0{,}12$ les domaines d'existence sont analogues à ceux obtenus à 1000°C.

La phase q'_2 peut donc être considérée comme une variété allotropique de q_2. Ses paramètres sont $a = 5{,}294 \pm 0{,}004$ Å et $c = 3{,}810 \pm 0{,}002$ Å pour $x = 0{,}10$. Ils varient linéairement avec *x*, *a* croissant et *c* diminuant. Le nombre de motifs Cd_xWO_3 par maille est égal à $2 (d_{exp} = 7{,}35 \pm 0{,}01)$. Pour le cas limite $x = 0{,}12$, $c = a/\sqrt{2} = 3{,}770 \pm 0{,}002$ Å avec un motif par maille. La similitude de son spectre de diffraction X avec celui de

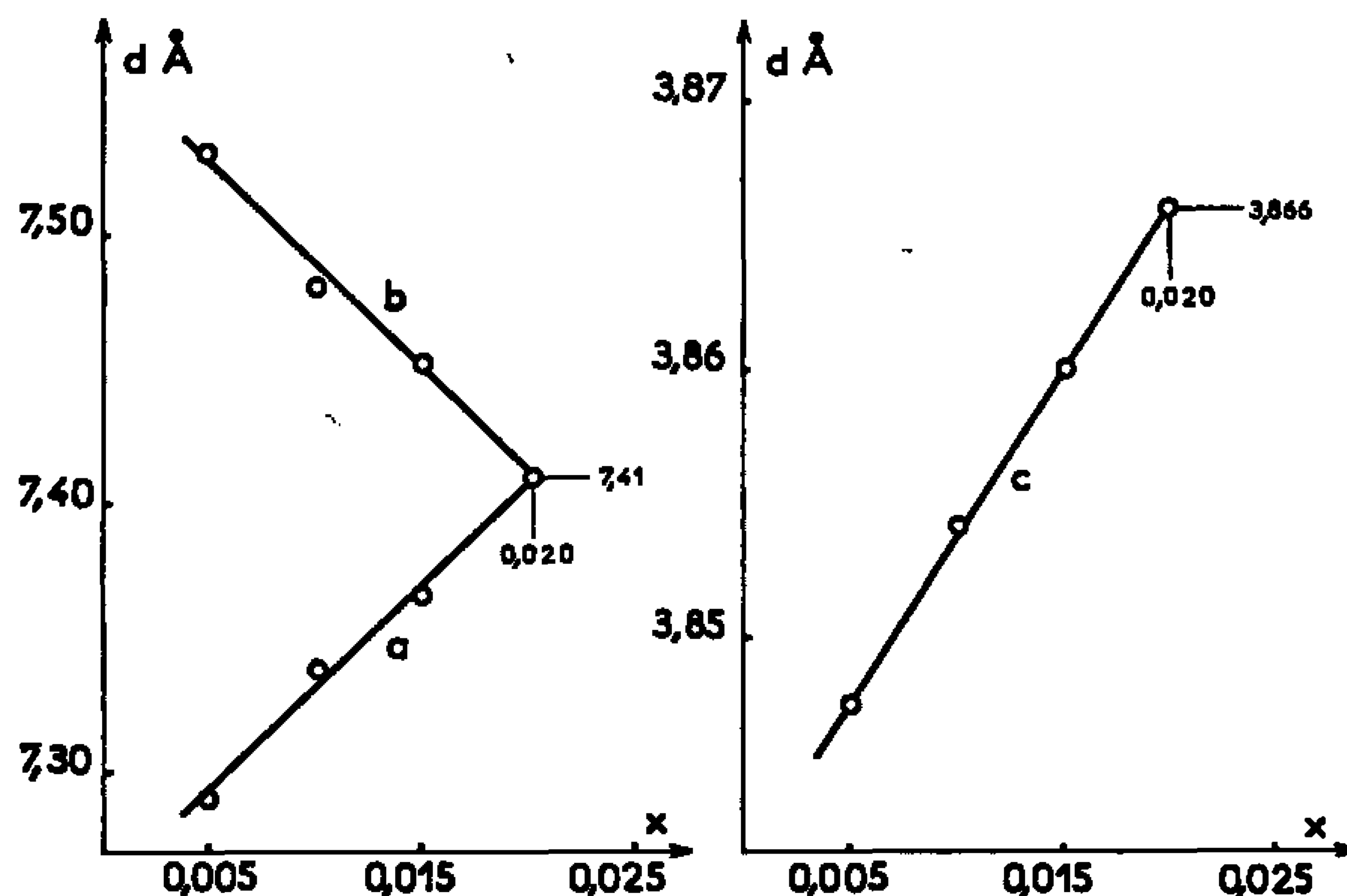


Fig. 2.

la variété cubique des bronzes de sodium Na_xWO_3 montre que $Cd_{0,12}WO_3$ possède une structure perovskite lacunaire : ce résultat confirme le rôle concordant de l'élévation de température et de l'insertion de cadmium qui tendent tous deux à donner naissance à des phases de plus en plus symétriques. L'influence du cadmium est sensiblement plus forte que celle des éléments alcalins qui ne donnent de bronzes cubiques que pour des valeurs de *x* nettement plus élevées.

Par chauffage sous atmosphère inerte en tube ouvert les phases riches en cadmium s'appauvrissent progressivement par volatilisation du métal inséré, les phases de symétrie décroissante mises en évidence par synthèse en tube scellé apparaissant à tour de rôle.

Toutes les phases de type bronze sont réduites par l'hydrogène vers 750°C avec formation de tungstène métallique et de cadmium qui se volatilise; ce résultat permet de doser avec précision les éléments présents. L'action de l'oxygène débute vers 400°C, elle mène à WO_3 et à $CdWO_4$. L'action de l'acide chlorhydrique est lente mais non négligeable, elle se manifeste par une dissolution progressive du cadmium inséré.

Des mesures effectuées à 300°K sur barreau fritté ont donné pour $Cd_{0,03}\,WO_3q_1$ une résistivité de l'ordre de 1 Ω.cm, pour $Cd_{0,10}\,WO_3q_2$ elle est d'environ 10^{-1} Ω.cm.

Des études sont actuellement en cours sur plusieurs autres familles de bronzes oxygénés de tungstène et d'éléments divalents [10].

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) A. S. Ribnick, B. Post et E. Banks, *Non stœchiometrie Compounds* (*Advances in Chemistry*, Series 39, American Chemical Society, 1963, p. 246).

(2) Lawrence E. Conroy et Toshio Yokokawa, *Inorg. Chem.*, 4, n° 7, 1965, p. 994.

(3) R. A. Bernoff et L. E. Conroy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6261.

(4) A. Magneli, *Arkiv. Kemi*, 1, n° 32, 1949, p. 269.

(5) A. Magneli, *Arkiv. Kemi*, 1, n° 24, 1949, p. 213.

(6) Rosen, Banks et Post, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 475.

(7) Kehl, Hay et Wahl, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 212.

(8) A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 670.

(9) G. Hägg et A. Magneli, *Arkiv. Kemi*, 19, n° 2, 1944, p. 1.

(10) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés polarographiques et mécanisme de décomposition de l'ion nitrohydroxylaminate.* Note (*) de M. **Aurelian Călușaru**, présentée par M. Georges Chaudron.

D'après les données qui existent dans la bibliographie [(1) à (5)] l'ion nitrohydroxylaminate se décompose suivant la réaction :



(1) $$2N_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow N_2O^- + 2NO_2 + 2OH^-.$$

Comme produits intermédiaires on indique la formation du radical hydroazoteux (nitroxyle) (4) et de l'acide hypoazoteux, qui n'interviennent pas dans la réaction de décomposition.

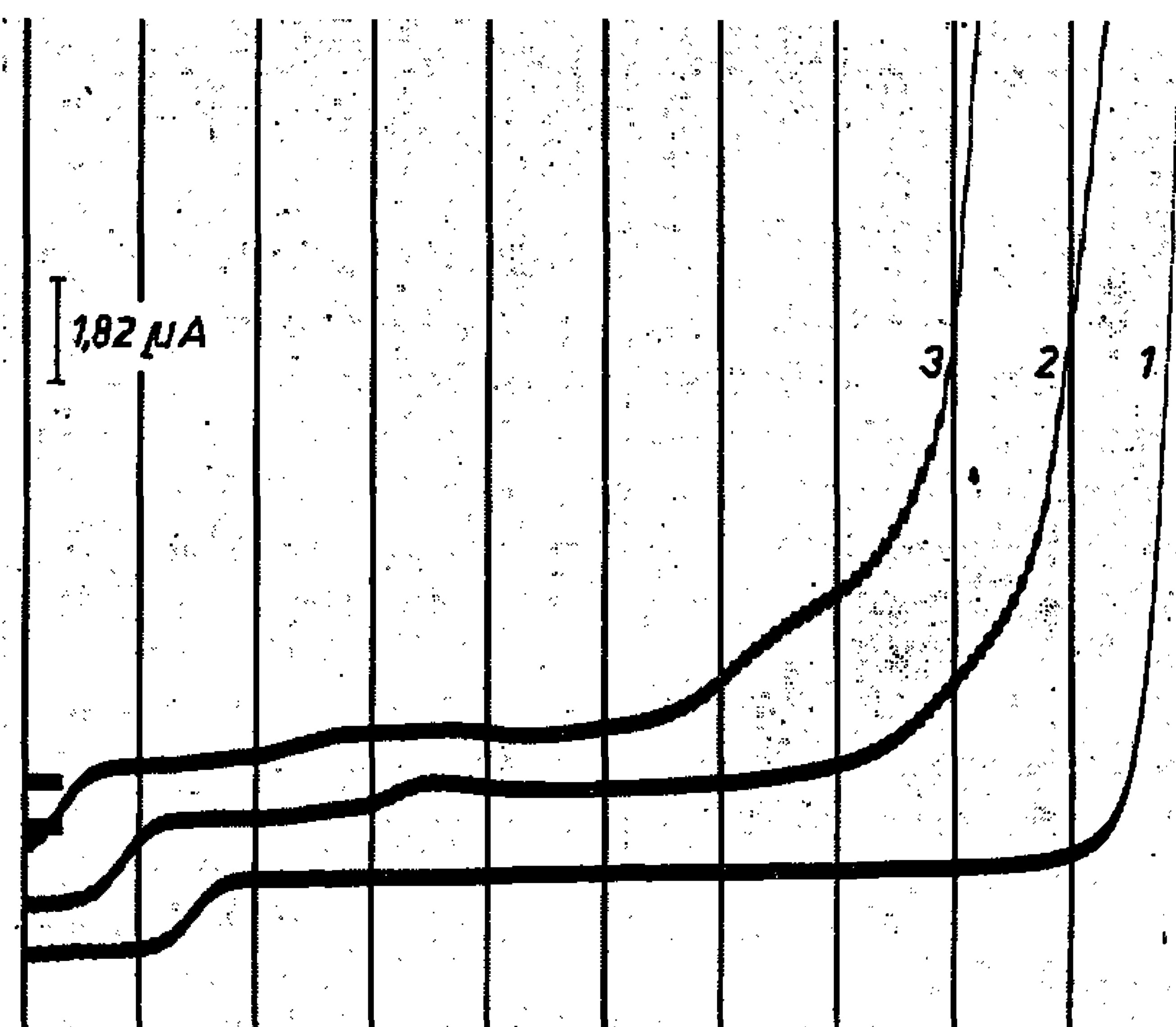


Fig. 1. — Influence du pH sur les vagues du nitrohydroxylaminate (4.10^{-4} M).
1. Solution tampon borate, pH 9,2;
2. Solution tampon phosphate, pH 6,2;
3. Solution tampon acétate, pH 4,2.
Potentiel de départ, o V, 200 mV/abscisse, anode ESC.

En étudiant les propriétés polarographiques de l'ion nitrohydroxylaminate, nous avons trouvé que cet ion réagit avec les produits de décomposition; le composé formé par cette interaction donne par décomposition ultérieure les mêmes produits que l'ion nitrohydroxylaminate.

En solution tamponnée nous avons constaté que le nitrohydroxylaminate a des propriétés électrochimiques sur l'électrode à goutte de mercure (*fig.* 1) analogues à celles de l'hydroxylamine (6). On remarque l'existence d'une vague anodique, située entre o et — 0,4 V, qui est déplacée dans la direction négative par la croissance du pH. Cette vague est caractéristique au groupe hydroxylamine, parce qu'elle peut être retrouvée dans le cas de l'hydroxylamine seule (6).

Dans la région des potentiels plus négatifs il y a une vague cathodique qui est également influencée par la valeur du pH (*fig.* 1). A pH 9,2 cette vague n'existe pas. Elle commence à être visible à pH 6,2 et elle est bien formée à pH 4,2.

Entre les vagues anodique et cathodique mentionnées on peut observer deux vagues cathodiques peu développées dans l'intervalle de — 0,4 à — 0,8 V. La hauteur de ces vagues s'accroît lorsque le temps augmente, ce qui permet de tirer la conclusion que dans ces processus d'électrode participent les produits de décomposition.

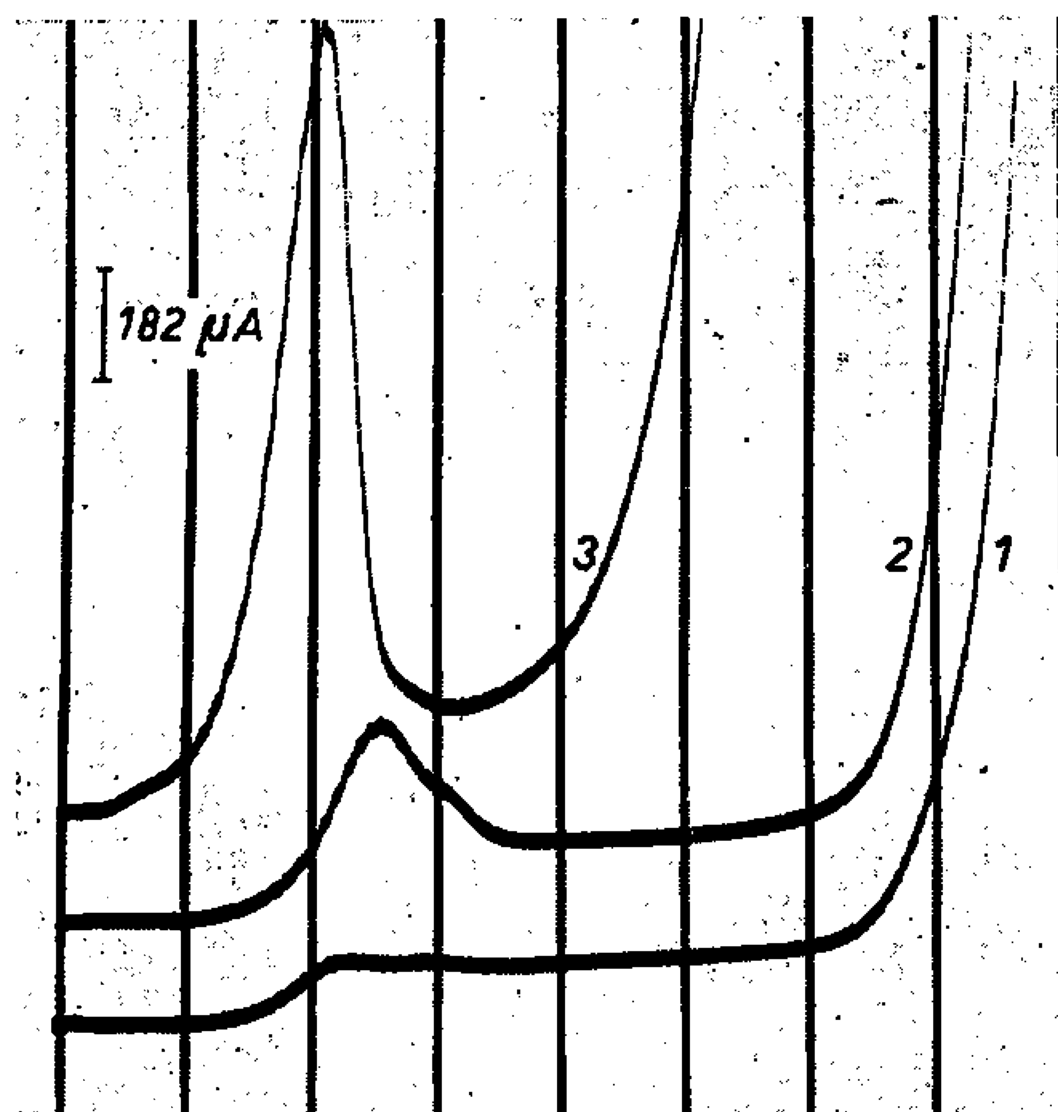


Fig. 2. — Interaction entre l'ion nitrohydroxylaminate et d'autres composés d'azote.
1. $Na_2N_2O_3$, 10^{-3} M; NH_4Cl, 5.10^{-2} M; NH_4OH, $2,5.10^{-2}$ M;
2. Même solution (1) + $NaNO_2$, 5.10^{-2} M;
3. Même solution (1) + NH_2OH, HCl, 5.10^{-2} M.
Potentiel de départ, — 0,2 V, 200 mV/abscisse, anode ESC.

Les produits N_2O et NO_2^- qui se forment par la décomposition de l'ion nitrohydroxylaminate, conformément à la réaction (1) ne forment aucune vague de réduction dans l'intervalle des potentiels de — 0,4 à — 0,8 V. Aussi les hypoazotites ne forment aucune vague dans cet intervalle [7].

Afin d'élucider la nature du dépolarisateur dans la région mentionnée, nous avons ajouté à une solution de nitrohydroxylaminate de sodium 10^{-3} M une solution de $NaNO_2$ (5.10^{-2} M). Nous avons constaté que les deux vagues qui sont très petites dans le cas du nitrohydroxylaminate seul (*fig.* 2, 1), augmentent en présence de $NaNO_2$ (*fig.* 2, 2). Lorsque le temps augmente la hauteur de ces vagues croît plus vite en présence de $NaNO_2$ que dans le cas de la solution qui contient $Na_2N_2O_3$ seulement.

Nous avons constaté aussi la formation d'un composé azoté par la réaction entre l'hydroxylamine et le nitrohydroxylaminate de sodium. Sur la figure 2, 3 on peut observer plusieurs vagues dans un mélange de

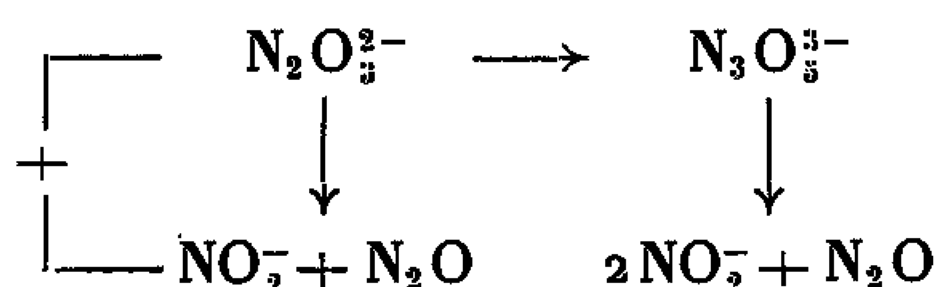
nitrohydroxylaminate de sodium (10^{-3} M) et chlorure d'hydroxylamine (5.10^{-2} M). Le composé avec l'hydroxylamine se forme plus vite.

La présence des azotates n'influence pas les processus situés dans cette région.

Ces résultats expérimentaux montrent qu'il y a une interaction entre le nitrohydroxylaminate et son produit de décomposition, l'azotite, d'une part, et entre le nitrohydroxylaminate et l'hydroxylamine, d'autre part. En présence d'azotate on n'observe pas de changement et il semble que l'interaction mentionnée est représentée par une liaison entre les atomes d'azote. De cette manière le produit résultant par la réaction entre le nitrohydroxylaminate et l'azotite semble être un composé triazoté ayant la formule $Na_3N_3O_5$; de la même façon le produit résultant de la réaction avec l'hydroxylamine peut être représenté par la formule $NaHN_3O_4$.

Comme résultat final de la décomposition on trouve NO_2^- et N_2O seulement. C'est la raison pour laquelle on peut considérer que le produit $Na_3N_3O_5$ se décompose lui aussi en NO_2^- et N_2O.

La réaction de décomposition du nitrohydroxylaminate peut être présentée de la manière suivante :



(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) A. Angeli, *Gazz. chim. ital.*, 26, II, 1896, p. 17; 27, II, 1897, p. 357; *Atti Acad. Lincei*, 5, 1896, p. 120; A. Angeli et F. Angelico, *Gazz. chim. ital.*, 30, I, 1900, p. 593.

(2) K. G. Naik, C. C. Shah et S. Z. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, 23, 1947, p. 248.

(3) C. C. Addison, G. A. Gmelin et R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 338 et 346.

(4) J. Vepřek-Šiška, P. Pliška, F. Šmirous et F. Vesely, *Coll. Czechoslov. chem. Communs*, 24, 1959, p. 687.

(5) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, X, 1956, p. 578.

(6) J. Vodrážka, *Chimia*, 2, 1952, p. 152.

(7) A. Călușaru, *J. Electroanl. Chem.*, 1966 (sous presse).

(*Institut de Physique atomique de l'Académie Roumaine des Sciences, Bucarest, Roumanie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions en solution dans le trifluorure de brome. Sur les uranium-fluorures alcalins.* Note (*) de M. **André Chrétien** et Mme **Dominique Martin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La neutralisation de la « base » M [BrF_4] par l' « anhydride » UF_4 dans le trifluorure de brome est détectée par cryoscopie et par conductibilité électrique (M = Na, K, Rb ou Cs). Cette neutralisation ne manifeste qu'un stade. Le rapport U/M correspondant est 1 (Na et Rb), 1,66 (K), 2 (Cs). Le sel obtenu fixe l'anhydride par addition, pour le cæsium. Des complexes uranium-fluorures alcalins sont obtenus, dont deux pour le cæsium. Celui du sodium et celui du potassium sont insolubles dans BrF_3.

Le trifluorure de brome est un liquide ionisé — conductibilité électrique à 20° : 8.10^{-3} $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ — et ionisant :



$$2\,BrF_3 \rightleftharpoons [BrF_2]^+ + [BrF_4]^-.$$

Un travail antérieur du même laboratoire [1] l'a utilisé pour préparer quelques sels de nitrosonium et NO [BrF_4] qui est une « base » dans ce milieu.

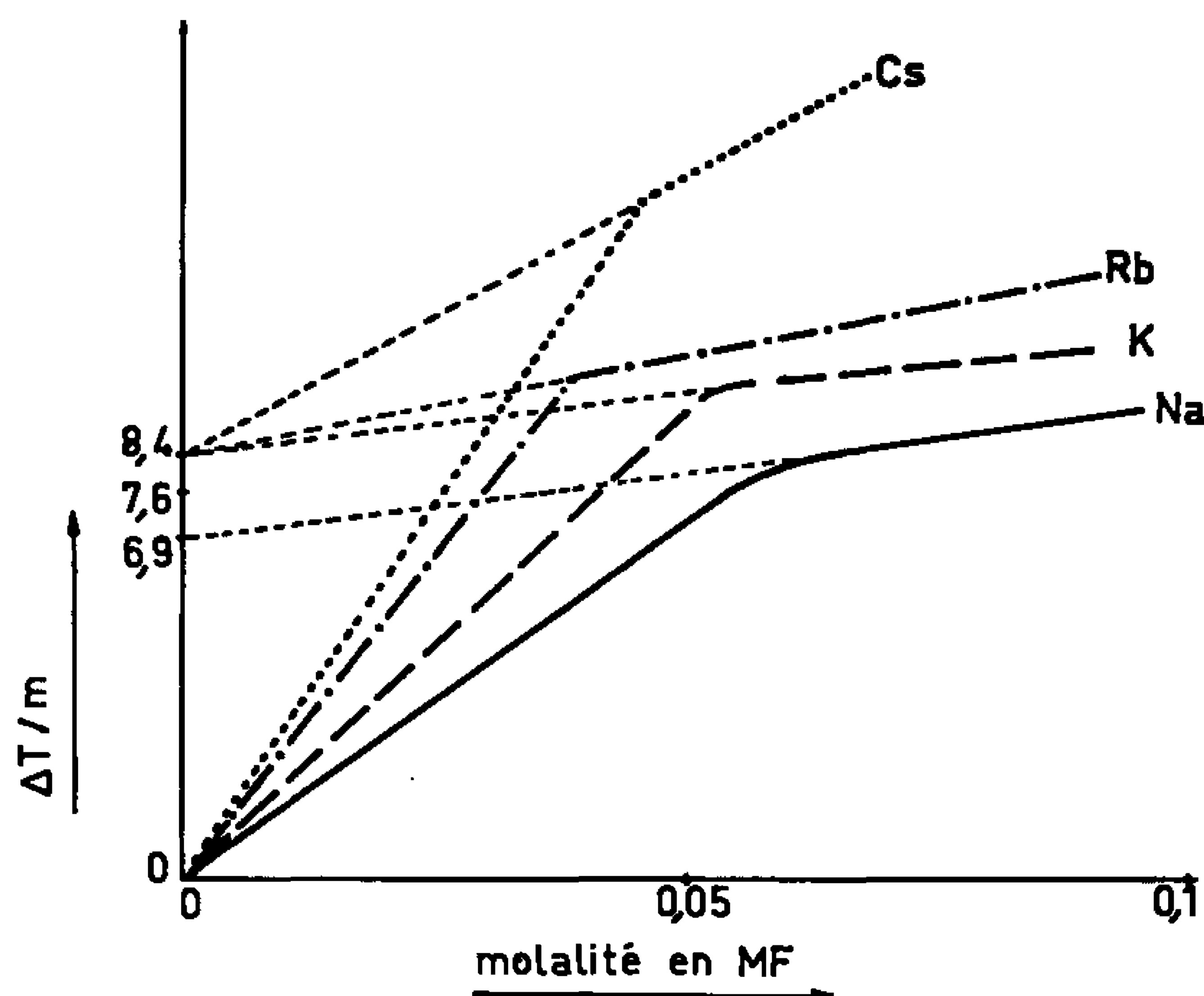


Fig. 1. — Effet de l'addition de MF sur la température de fusion de BrF_3.

Cette étude concerne la différenciation des éléments alcalins par la formation de leur brome-tétrafluorure M [BrF_4] en solution dans BrF_3. Le tétrafluorure d'uranium UF_4 en est le réactif de base. Nous procédons par conductibilité électrique et par cryoscopie.

1. L'addition d'un fluorure alcalin au trifluorure de brome augmente linéairement la conductibilité de ce dernier; seul LiF est insoluble. Une solution de fluorure de sodium, potassium, rubidium ou cæsium donne par addition de UF_4 solide une courbe à plusieurs tronçons rectilignes qui déterminent des cassures très nettes, avec diminution progressive de la conductibilité; celle-ci se rapproche plus ou moins, finalement, de celle

du solvant. On retrouve cette dernière dans le cas de NaF et de KF. Les composés formés sont donc insolubles.

Ces fluorures se différencient, de même, par cryoscopie après addition de UF_4. La température de cristalllisation commençante du solvant est plus basse en partant de RbF, ou CsF, qu'en partant de la solution de NaF, ou KF. La courbe représentant la variation de l'abaissement cryoscopique en fonction du rapport U/M (M = Na, K, Rb ou Cs) est, comme la courbe conductimétrique, en plusieurs tronçons, déterminant des cassures pour les mêmes valeurs de U/M.

Dans les deux cas, les cassures se déplacent si la concentration initiale en fluorure est changée. Des complications se manifestent.

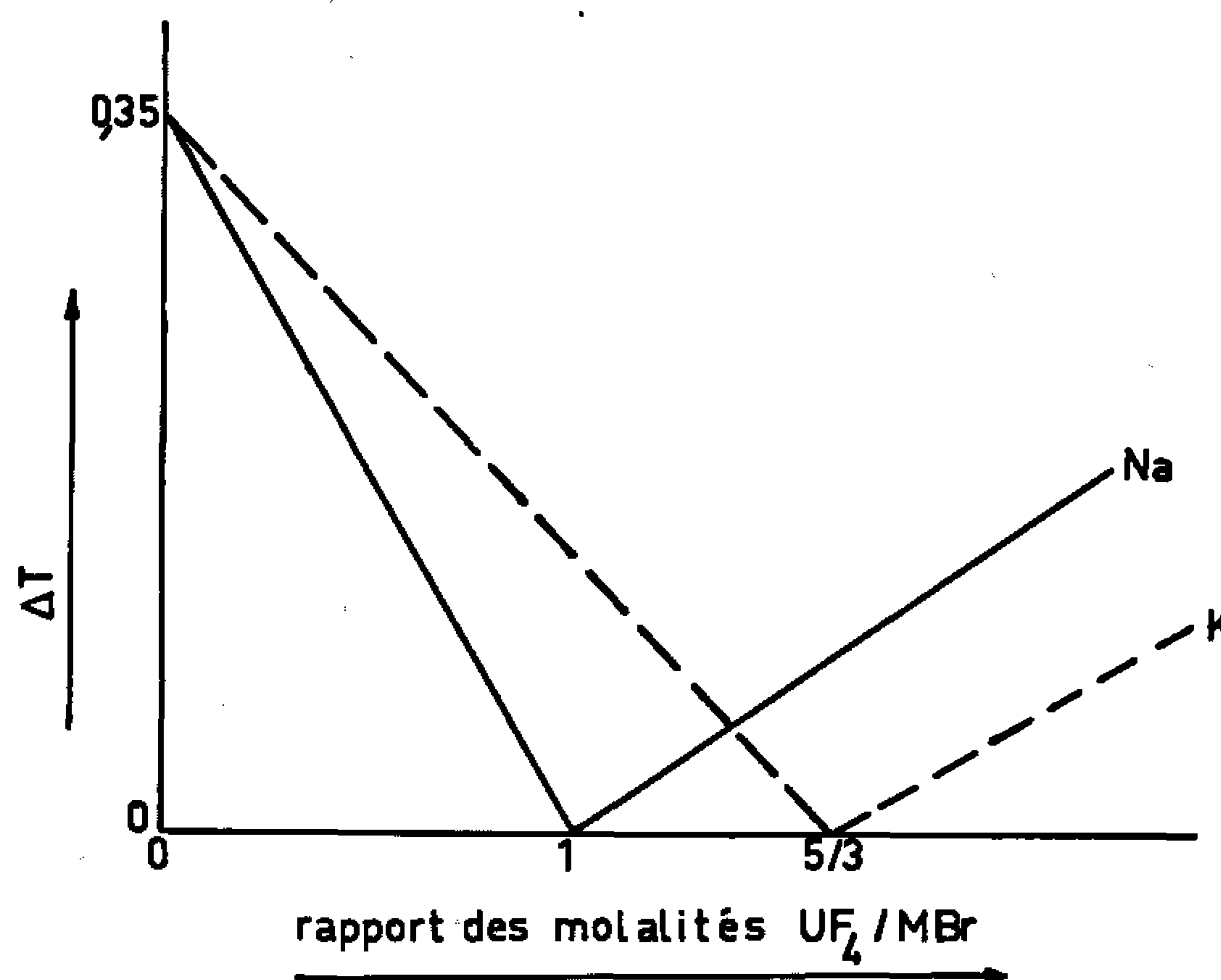
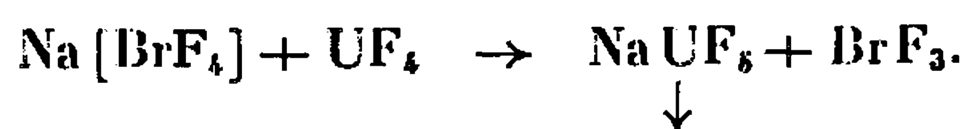


Fig. 2. — Variation de l'abaissement cryoscopique de $NaBrF_4$ (0,02 mole NaBr/1000 g BrF_3) et de $KBrF_4$ (0,02 mole KBr/1000 g BrF_3), en fonction de l'addition de UF_4.

En particulier, les ions F^- ne restent pas libres dans nos conditions opératoires; ils sont fixés par le cation du solvant ou par le solvant lui-même avec coordination. En effet, la courbe cryoscopique est en deux parties et part de l'origine (*fig.* 1). Il n'en est pas de même avec les ions Cl^- ou Br^-. Nous avons finalement choisi les bromures alcalins pour l'étude des réactions de $M[BrF_4]$ avec UF_4, ce qui limite à deux les éléments halogènes en présence.

2. La solution initiale de bromure alcalin dans BrF_3 est additionnée de UF_4 en proportions croissantes; l'abaissement cryoscopique diminue jusqu'à s'annuler, pour la solution de NaBr ou de KBr, puis il se relève. Cela dénote une précipitation totale de l'élément alcalin, respectivement pour U/Na = 1 et pour U/K = 1,66 (*fig.* 2) : soit pour Na



$$Na[BrF_4] + UF_4 \rightarrow \underset{\downarrow}{NaUF_6} + BrF_3.$$

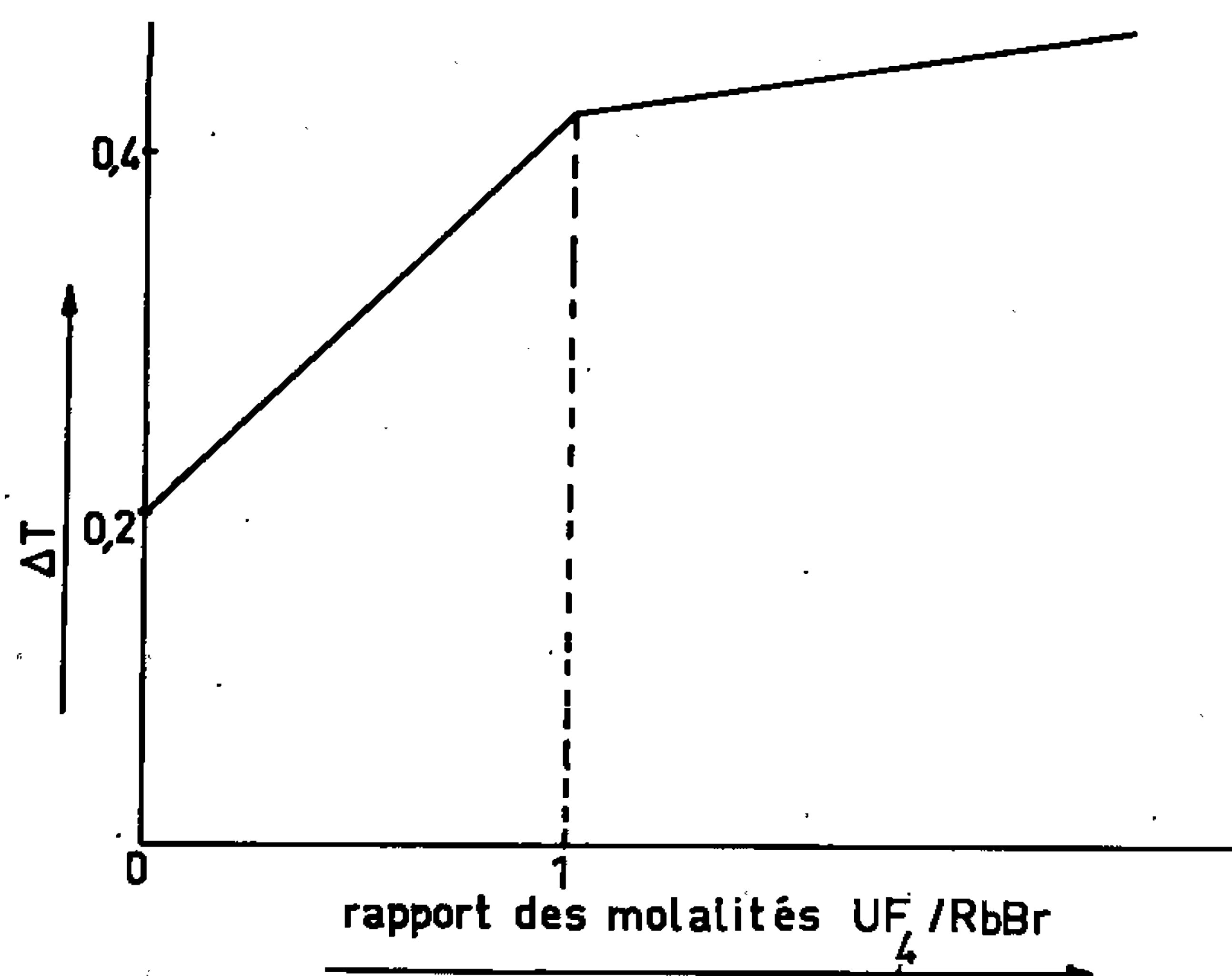


Fig. 3. — Variation de l'abaissement cryoscopique de $RbBrF_4$ (0,02 mole RbBr/1000 g BrF_3) en fonction de l'addition de UF_4.

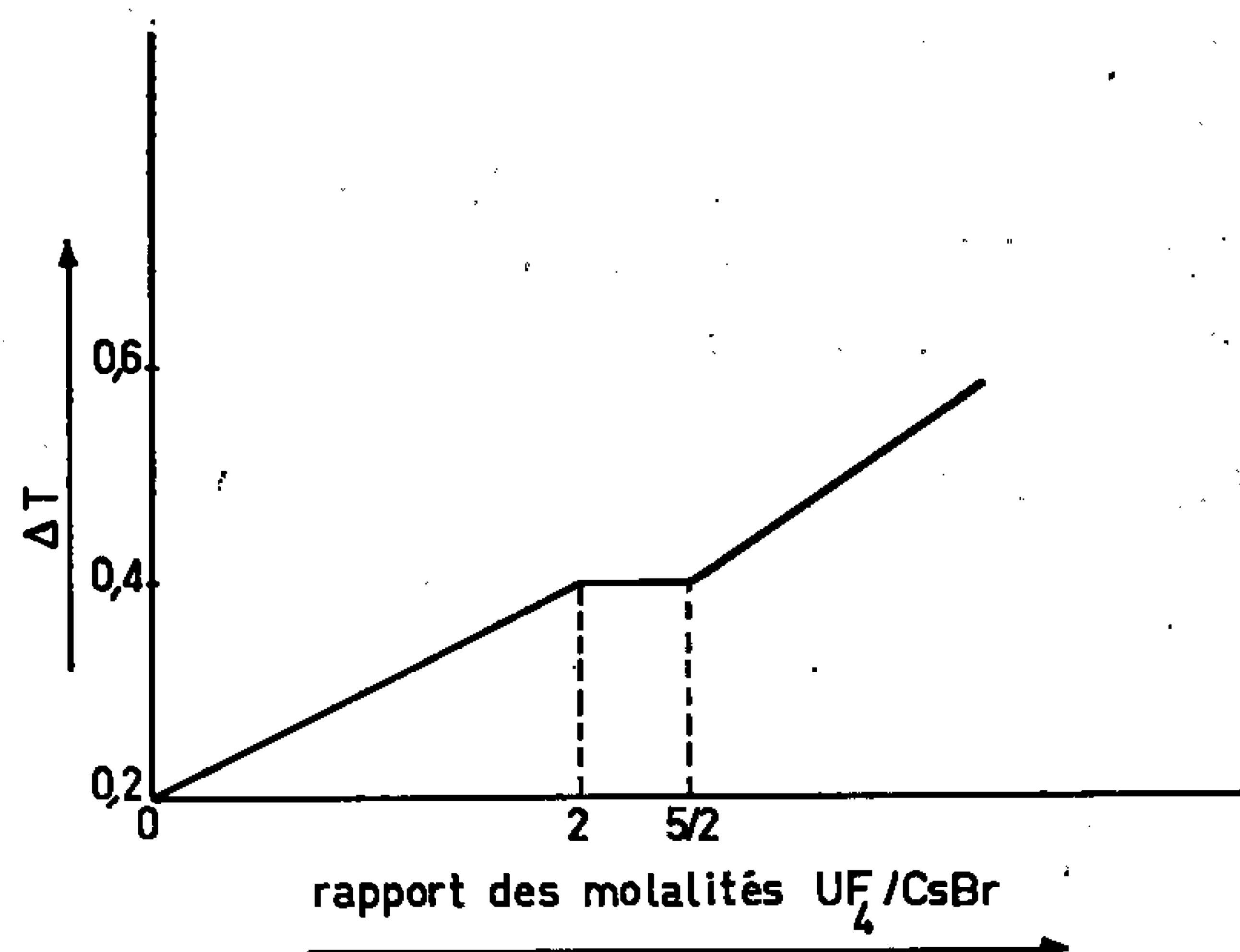


Fig. 4. — Variation de l'abaissement cryoscopique de $CsBrF_4$ (0,02 mole CsBr/1000 g BrF_3) en fonction de l'addition de UF_4.

Avec le bromure de rubidium et avec le bromure de cæsium, l'abaissement cryoscopique augmente, au contraire. La courbe présente une cassure pour le premier (*fig.* 3) (U/Rb = 1) et deux cassures pour le second (*fig.* 4) (U/Cs = 2 et U/Cs = 2,5). L'abaissement cryoscopique pour ces cassures est le double de celui de la solution primitive. Comme la solution a été dégazée au préalable de manière à éliminer le brome libéré, il faut qu'un « individu » nouveau intervienne. On peut envisager la formation des complexes Rb $[UF_5]$ et Cs $[U_2F_9]$ par les réactions suivantes :



$$\underset{\text{dissous}}{Rb\,[BrF_4]} + UF_4 \rightarrow Rb\,[UF_5] + BrF_3;$$



$$\underset{\text{dissous}}{Cs\,[BrF_4]} + 2\,UF_4 \rightarrow Cs\,[U_2F_9] + BrF_3.$$

La deuxième cassure, obtenue avec le sel de cæsium, est d'une interprétation délicate. Sa position est en faveur du complexe $Cs_2U_5F_{22}$. La formation de ce dernier peut se concevoir comme une réaction sans intervention du solvant, contrairement aux précédentes :



$$2\,Cs[U_2F_9] + UF_4 \rightarrow Cs_2U_5F_{22}.$$

Les réactions détectées sont de deux types. La courbe cryoscopique à une seule cassure est relative à une neutralisation de la « base » $M[BrF_4]$ par l'« anhydride d'acide » UF_4 ; cette neutralisation donne un sel et le solvant BrF_3. C'est le cas pour les bases $NaBrF_4$, $KBrF_4$ et $RbBrF_4$. La « base » $Cs[BrF_4]$ donne une courbe à deux cassures. La première cassure dénote aussi la neutralisation de la « base »; la seconde est relative à une réaction du sel formé sur l'« anhydride ».

Les éléments alcalins, mis en jeu comme bromures, se différencient donc par les réactions données avec le tétrafluorure d'uranium, en solution dans le trifluorure de brome.

Sauf avec LiBr qui est insoluble, deux phénomènes se succèdent :

— Formation de brome-tétrafluorure, qui a la fonction « base » dans le solvant considéré;

— Neutralisation de la « base » $M[BrF_4]$ par l'anhydride d'acide UF_4.

La neutralisation se fait pour ces quatre « bases » en un seul temps, apparemment. Le rapport U/M correspondant est 1 pour Na et pour Rb, 1,66 pour K et 2 pour Cs. L'élément cæsium se distingue par une réaction secondaire : addition moléculaire du sel formé par neutralisation et de l'« anhydride ». Il est intéressant d'observer des réactions après neutralisation dans un solvant autre que l'eau.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) A. Chrétien et P. Bouy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2493; P. Bouy, *Thèse Doctorat ès sciences*, n° 4183, Paris, 1959.

(Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Isomères des dérivés du diiodotétracarbonylfer. Comportement des liaisons fer-iode.* Note (*) de MM. **Marek Pankowski** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les dérivés $Fe(CO)_{4-n} L_n I_2$ (L = PMe_3 et PEt_3 pour $n = 1$ et 2; PMe_3 pour $n = 3$) ont été préparés sous leurs diverses formes isomères, en particulier pour $n = 0$. L'étude spectrographique des vibrations C—O, Fe—C—O et Fe—C montre que la polarité de la liaison Fe—I reste constante dans la série, ce qui suggère que la charge de l'atome de fer reste aussi constante.

Le *diiodotétracarbonylfer* $Fe(CO)_4 I_2$ est connu sous la forme *cis* [(1), (2), (12)]; cependant Noack (3) a suggéré que l'éclairement des solutions de ce composé provoque son isomérisation en la forme *trans*. Nous avons isolé *trans*-$Fe(CO)_4 I_2$ par cette méthode. L'isomérisation est réversible. *trans*-$Fe(CO)_4 I_2$ possède, en solution dans l'hexane, deux bandes de

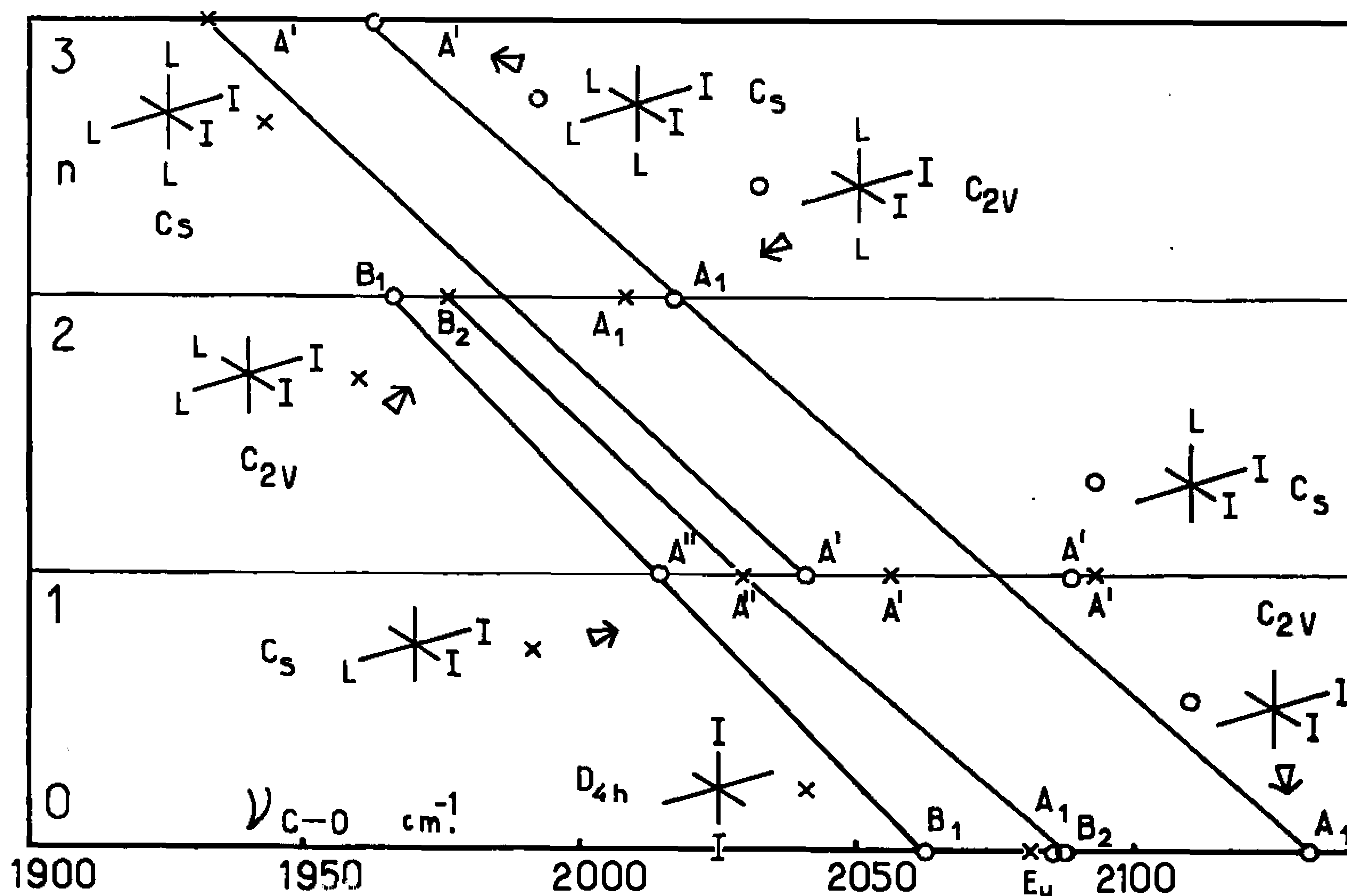


Fig. 1.

vibration d'extension C—O : 2 081,0 cm^{-1} (E_u) et 2102,0 cm^{-1} (B_{1g}). Le spectre infrarouge de *cis*-$Fe(CO)_4 I_2$ dans la même région montre les quatre bandes : 2130,0 cm^{-1} (A_1, CO *trans*); 2 086,7 cm^{-1} (B_2, CO *trans*); 2 084,9 cm^{-1} (A_1, CO *cis*) et 2 062,0 cm^{-1} (B_1, CO *cis*). La bande à 2 081 cm^{-1} observée par Barraclough et al. (2) était donc due probablement à la présence de la forme *trans*. La bande 2 047 cm^{-1} observée par Noack (3) est l'une des trois bandes satellites (C^{13}) : 2120,5, 2 047,8

et 2 025,3 cm^{-1}. *trans*-Fe $(CO)_4Br_2$ ($\nu_{C-O} = 2\,096\ cm^{-1}$) et *cis*-Fe $(CO)_4$ BrI ont été aussi observés en solution.

Les *diiodotricarbonyltrialkylphosphinefer* Fe $(CO)_3$ (PR_3) I_2, avec R = Me ou Et, ont été préparés pour la première fois sous leurs deux formes isomères, caractérisées par les rapports d'intensité des bandes C—O [(8), (9)].

Les *diiododicarbonyl-bis* (*trialkylphosphine*) *fer* $Fe(CO)_2(PR_3)_2I_2$ avec R = Me ou Et, ont été isolés sous leurs deux formes isomères, ($\mathcal{C}_{2v}$-CO *cis* et $\mathcal{C}_{2v}$-CO *trans*). La forme *cis* a déjà été rencontrée par Taylor et

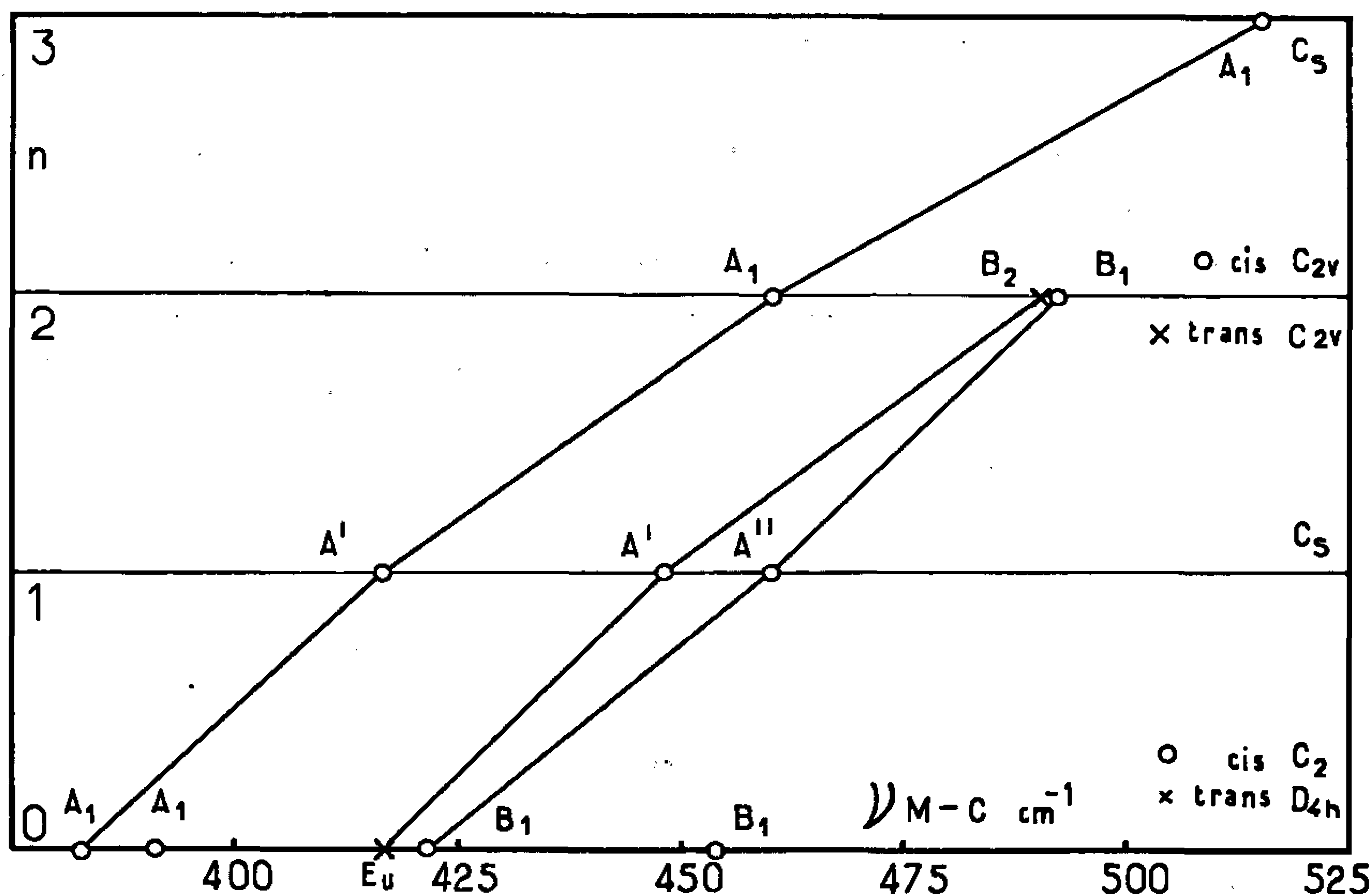


Fig. 2.

Horrocks (7) sur *cis*-Fe $(CO)_2(CNR)_2I_2$ et Booth et Chatt (6) sur *cis*-Fe $(CO)_2(PEt_3)_2I_2$. L'écart important des fréquences C—O, 50 cm^{-1}, nous conduit à attribuer cette même symétrie $\mathcal{C}_{2v}$ aux dérivés ici préparés. Notre attribution des bandes Fe—C—O et Fe—C diffère de celle d'Adams (11).

Le *diiodocarbonyl-tris* (*triméthylphosphine*) *fer* $Fe(CO)(PMe_3)_3I_2$ a été préparé pour la première fois, sous ses deux formes isomères. Les figures 1 et 2 représentent les diagrammes de corrélation des fréquences C—O et M—C pour L = PMe_3. On observe :

1° que la variation des fréquences C—O, de Fe $(CO)_4I_2$ à Fe (CO) L_3I_2, est exactement la même que celle qui apparaît de Ni $(CO)_4$ à Ni (CO) L_3;

2° que le même phénomène se produit avec les fréquences M—C, et que, de plus, les ν_{Fe-C} sont égales, à 1 ou 2 cm^{-1} près, aux ν_{Ni-C} des dérivés correspondants (10).

	$Fe(CO)_4I_2$ cis ○ $\mathcal{C}_{2v}$.	$Fe(CO)_4I_2$ trans × $\mathcal{D}_{4h}$.	$Fe(CO)_3LI_2$ ○ $\mathcal{C}_s$.	$Fe(CO)_3LI_2$ × $\mathcal{C}_s$.	$Fe(CO)_2L_2I_2$ cis ○ $\mathcal{C}_{2v}$.	$Fe(CO)_2L_2I_2$ trans × $\mathcal{C}_{2v}$.	$Fe(CO)L_3I_2$ ○ $\mathcal{C}_s$.	$Fe(CO)L_3I_2$ × $\mathcal{C}_s$.
ν_{C-O}	2 130,5 F A_1 ax.	–	2 089,5 F A′éq.	2 093,0 tf A′ ax.	2 016,5 F A_1	2 008,5 tf A_1	1962,3 F A′	1932 F A′
	2 085,8 TF B_2 ax.	2 102,0 tf B_{1g}	–	–	–	–	–	–
	2 084,2 f A_1 éq.	2 081,0 TF E_u	2 041,5 F A′ax.	2 056,5 m A′éq.	–	–	–	–
	2 062,0 F B_1 éq.	–	2 014,0 F A″éq.	2 029,8 F A″ax.	1 966,6 F B_1	1 976 F B_2	–	–
ν_{Fe-C-O} . .	600 TF B_1 éq.	606 TF E_u	616 TF A″éq.	–	621 F B_1	615 F B_1	585 F A′	–
	594 TF A_1 ax.	600 TF A_{2u}	–	–	–	–	–	–
	573 TF B_2 éq.	–	588 TF A′éq.	–	594 TF B_2	586 F A_1	543 F A″	–
	–	–	561 TF	–	–	–	–	–
	507 f A_1 éq.	–	536 f A′éq.	–	538 f A_1	–	–	–
	–	–	512 m	–	–	–	–	–
	–	–	500 f	–	–	–	–	–
ν_{Fe-C}	454 m B_2 ax.	–	–	–	–	–	–	–
	421 f B_1 éq.	414 F E_u	460 f A″éq.	–	491 m B_1	492 F B_2	–	–
	(391) A_1	–	448 m A′	–	–	–	–	–
	(382) A_1	–	416 tf A′	–	460,5 f A_1	–	515 *f* A′	–

On en déduit que dans la série des substitués de Fe $(CO)_4I_2$ la *polarité de la liaison* Fe-I *n'a pas varié*, ce qui indique que la *charge de l'atome de fer est restée constante :* ainsi est justifiée l'application du principe d'électroneutralité de Pauling aux complexes dérivés des métaux carbonyle.

(*) Séance du 4 juillet 1966.
(1) W. Hieber et G. Bader, *Chem. Ber.*, 61, 1928, p. 1717.
(2) C. C. Barraclough, J. Lewis et R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2582.
(3) K. Noack, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 1847.
(4) M. A. Bennett et R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5560.
(5) R. J. H. Clark, *Spectroch. Acta*, 21, 1965, p. 955.
(6) G. Booth et J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2099.
(7) R. C. Taylor et W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 584.
(8) A. Reckziegel et M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 3, 1965, p. 341.
(9) R. Poilblanc et M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 5, 1966, p. 93.
(10) M. Bigorgne, G. Bouquet et A. Loutellier (sous presse).
(11) D. M. Adams, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1771.
(12) W. Hieber et E. Weiss, *Z. anorg. allg. Chem.*, 287, 1956, p. 223.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfonation de divers organosilanes au moyen du chlorosulfonate de triméthylsilyle.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Paul Bourgeois** et **Norbert Duffaut**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs ont étudié successivement l'action du chlorosulfonate de triméthylsilyle sur divers arylalcoylsilanes et tétraalcoylsilanes ainsi que sur le vinyltriéthylsilane. Ils ont montré que dans tous les cas ils obtenaient avec de bons rendements des esters sulfoniques siliciés.

R. W. Bott, C. Eaborn et T. Hashimoto [1] avaient signalé que l'anhydride sulfurique réagissait à basse température sur divers aryltrialcoylsilanes en donnant les esters arylsulfoniques trialcoylsiliciés correspondants.

A notre connaissance, la préparation des alcoylsulfonates de trialcoylsilyle à partir des tétraalcoylsilanes n'avait pas été réalisée.

Nous avons montré que le chlorosulfonate de triméthylsilyle (I) était un bon agent de sulfonation des arylalcoylsilanes, des tétraalcoylsilanes ainsi que du vinyltriéthylsilane.

L'équation des réactions est la suivante :



$$\Sigma - Si\Sigma'_3 + Cl - SO_3Si(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3Si - Cl + \Sigma - SO_3Si\Sigma'_3,$$

Σ (identique ou différent de Σ') étant, dans les dérivés non saturés, un groupement aromatique ou vinylique.

1° Dans le cas des arylalcoylsilanes, par addition lente de (I) dans le milieu réactionnel, nous préparons les esters siliciés des acides arylsulfoniques avec des rendements quasi quantitatifs.

En effet, en faisant réagir (I) sur le phényltriméthylsilane ou le phényltriéthylsilane, nous recueillons le triméthylchlorosilane ainsi que, d'une part le benzènesulfonate de triméthylsilyle [2] et d'autre part, le benzènesulfonate de triéthylsilyle [3].

De même, par sulfonation dans des conditions expérimentales identiques du diphényldiméthylsilane et du triphénylméthylsilane, nous préparons respectivement le benzènesulfonate de phényldiméthylsilyle (Rdt 80 %) et le benzènesulfonate de diphénylméthylsilyle (Rdt 80 %).

L'hydrolyse de ces divers composés donne l'acide benzènesulfonique ainsi que les silanols et siloxanes correspondants.

Nous avons étendu cette méthode à la sulfonation par (I) du triméthylsilyl-1-méthyl-3-benzène (de préparation facile à partir du chloro-1-méthyl-3-benzène). Dans ces conditions, nous obtenons l'ester triméthylsilicié de l'acide méthyl-3-benzènesulfonique [4].

L'hydrolyse conduit à l'acide méthyl-3-benzènesulfonique (sulfonamide F 109-111°).

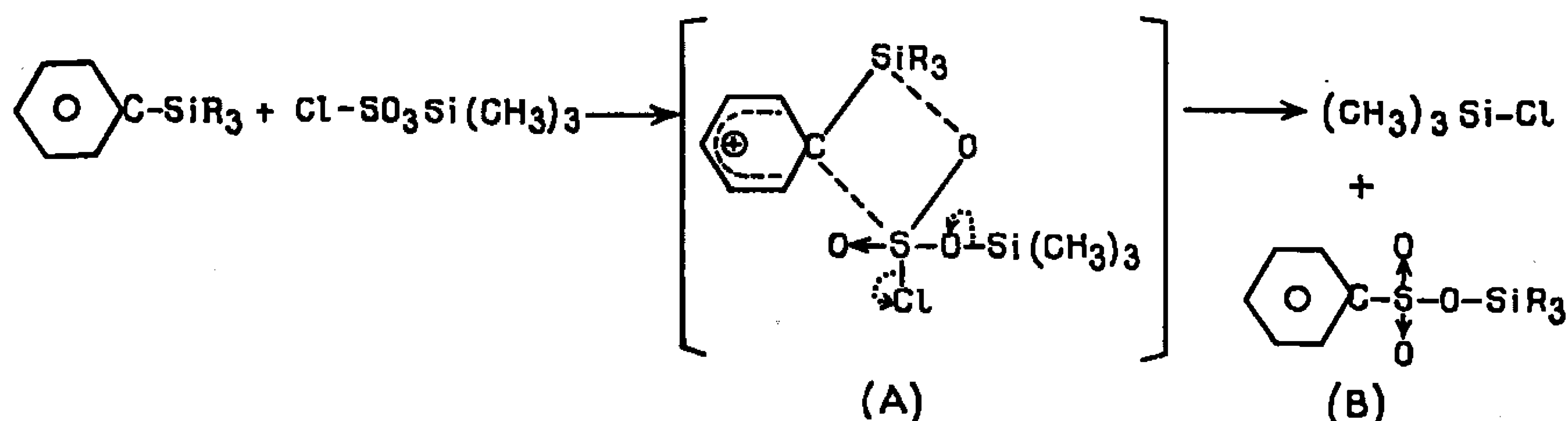
Nous avons également préparé de la même manière, à partir du bis-(triméthylsilyl)-1.4-benzène, le triméthylsilyl-4-benzènesulfonate de triméthylsilyle [1] (Rdt 85 %).

L'hydrolyse donne l'acide triméthylsilyl-4-benzènesulfonique (sulfonamide F 114-116°).

Par action de (I) sur l'ester triméthylsilicié précédent, nous préparons le benzènedisulfonate de bis-(triméthylsilyle)-1.4.

L'hydrolyse conduit à l'acide benzènedisulfonique-1.4 (disulfonamide F 288°).

En ce qui concerne le mécanisme permettant d'interpréter la formation de ces arylsulfonates siliciés, nous pouvons penser que la réaction débute par une attaque électrophile de l'atome de soufre, fortement positivé, sur le carbone benzénique lié au groupement silicié, dont l'atome de silicium tendrait à s'unir à l'un des atomes d'oxygène négatif du chlorosulfonate; il y aurait formation d'un complexe intermédiaire (A) qui évoluerait avec départ de triméthylchlorosilane en donnant l'ester sulfonique silicié (B) :



2° Nous avons également montré que (I) constituait un excellent réactif pour sulfoner les tétraalcoylsilanes. Toutefois, la réaction est moins rapide que dans le cas des arylalcoylsilanes; il est nécessaire de chauffer à 100° pendant 2 h.

Ainsi, par action de (I) sur le tétraéthysilane et le tétrabutylsilane, nous obtenons, avec un rendement de 60 %, l'éthanesulfonate de triéthylsilyle d'une part et le butanesulfonate de tributylsilyle d'autre part.

L'hydrolyse de ces produits conduit aux acides sulfoniques (caractérisés par leur sulfonamide) et aux silanols et siloxanes correspondants.

3° En ce qui concerne la sulfonation du vinyltriéthylsilane, elle est aussi facile que celle des arylalcoylsilanes; il suffit d'agiter les réactifs à température ambiante pendant 2 h.

Nous avons ainsi préparé le vinylsulfonate de triéthylsilyle avec un rendement de 70 %.

Les spectres infrarouge et R. M. N. de ce composé sont identiques à ceux du vinylsulfonate de triéthylsilyle obtenu par action de l'acide vinylsulfonique sur le triéthylsilane [3].

L'hydrolyse de ces dérivés conduit à l'acide vinylsulfonique [caractérisé par son sulfonamide F 147-148°, ([4])].

A notre connaissance, cette méthode est la première qui permette de préparer des esters sulfoniques siliciés à partir des tétraalcoylsilanes d'une part et d'un vinyltrialcoylsilane d'autre part.

Au cours de ce travail, nous avons préparé divers esters sulfoniques siliciés :

Benzènesulfonate de phényldiméthylsilyle : $É_2$ 169-171°. n_D^{20} 1,5430; d_4^{20} 1,191.

$C_{14}H_{16}O_3SSi$: calculé %, Si 9,58; trouvé %, Si 9,65.

I. A. calculé : 191; I. A. trouvé : 189.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 156°.

Benzènesulfonate de diphénylméthylsilyle : $É_2$ 220-222°; n_D^{25} 1,5795; d_4^{25} 1,224.

$C_{19}H_{18}O_3SSi$: calculé %, Si 7,90; trouvé %, Si 8,00.

I. A. calculé : 158; I. A. trouvé : 161.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 156°.

Benzènedisulfonate de bis-(triméthylsilyle)-1.4 : F 120-122° (tube scellé).

$C_{12}H_{22}O_6S_2Si_2$: calculé %, Si 14,63; trouvé %, Si 14,86.

I. A. calculé : 293; I. A. trouvé : 291.

Disulfonamide dérivé du diacide : F 288°.

Méthanesulfonate de triméthylsilyle : $É_{25}$ 103-104°; n_D^{20} 1,4235; d_4^{20} 1,102.

$C_4H_{12}O_3SSi$: calculé %, Si 16,66; trouvé %, Si 16,90.

I. A. calculé : 333; I. A. trouvé : 337.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 90°.

Méthanesulfonate de butyldiméthylsilyle : $É_7$ 92-94°; n_D^{20} 1,4334; d_4^{20} 1,039.

$C_7H_{18}O_3SSi$: calculé %, Si 13,33; trouvé %, Si 13,60.

I. A. calculé : 266; I. A. trouvé : 270.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 90°.

Éthanesulfonate de triméthylsilyle : $É_{22}$ 112-114°; n_D^{20} 1,4261; d_4^{20} 1,077.

$C_5H_{14}O_3SSi$: calculé %, Si 15,38; trouvé %, Si 15,70.

I. A. calculé : 303; I. A. trouvé : 307.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 60-61°.

Éthanesulfonate de triéthylsilyle : $É_6$ 90-91°; n_D^{20} 1,4423; d_4^{20} 1,042.

$C_8H_{20}O_3SSi$: calculé %, Si 12,50; trouvé %, Si 12,65.

I. A. calculé : 250; I. A. trouvé : 253.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 60-61°.

Butanesulfonate de tributylsilyle : $É_1$ 154-156°; n_D^{20} 1,4517; d_4^{20} 0,963.

$C_{16}H_{36}O_3SSi$: calculé %, Si 8,23; trouvé %, Si 8,47.

I. A. calculé : 167; I. A. trouvé : 164.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 44-45°.

Vinylsulfonate de triméthylsilyle : $É_{28}$ 112-113°; n_D^{20} 1,4355; d_4^{20} 1,090.

$C_5H_{12}O_3SSi$: calculé %, Si 15,55; trouvé %, Si 15,80.

I. A. calculé : 315; I. A. trouvé : 311.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 148-150° [4].

Vinylsulfonate de triéthylsilyle : $\acute{E}_1$ 101-102°; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,062.

$C_8H_{18}O_3SSi$: calculé %, Si 12,61 ; trouvé %, Si 12,90.

I. A. calculé : 252; I. A. trouvé : 256.

Sulfonamide dérivé de l'acide : F 148-150° [4].

(*) Séance du 20 juin 1966.

[1] R. W. Bott, C. Eaborn et T. Hashimoto, *J. organomet. Chem.*, 3, 1965, p. 442.
[2] N. Duffaut, R. Calas et J. Dunogues, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 512.
[3] N. Duffaut, R. Calas et B. Martel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 597.
[4] H. F. Park et R. I. Longley, Jr, U. S. Patent n° 2.710.882, 1955.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire des Composés organiques du silicium et de l'étain associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques additions diéniques de composés éthènesulfoniques.* Note (*) de MM. **André Étienne**, **André Le Berre** et **Georges Lonchambon**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Préparation de nouveaux dérivés du bicyclo-[2.2.1] heptène-2 et du diphényl-1.4 naphtalène par addition diénique de l'acide éthylènesulfonique et de ses dérivés, chlorure, esters, sulfamides, sur l'hexachlorocyclopentadiène et sur le diphénylisobenzofuranne.

Les propriétés philodiéniques de l'acide éthènesulfonique, 1 *a*, et de corps apparentés ont déjà été mises à profit pour préparer des dérivés du cyclohexène et du bicyclo-[2.2.1] heptène-2, dont certains possèdent des propriétés fongicides et herbicides [(1), (2)]. Intéressés par des produits de ce genre, nous avons voulu préparer de nouveaux dérivés du bicyclo-[2.2.1] heptène-2 en condensant avec l'hexachlorocyclopentadiène, 2, divers composés sulfoéthyléniques qui n'avaient pas encore été utilisés dans ce type de réaction. De plus, nous avons opposé à ces mêmes oléfines un autre diène, le diphénylisobenzofuranne, 4, pour obtenir des dérivés du diphénylnaphtalène capables de posséder également des propriétés phytosanitaires (3).

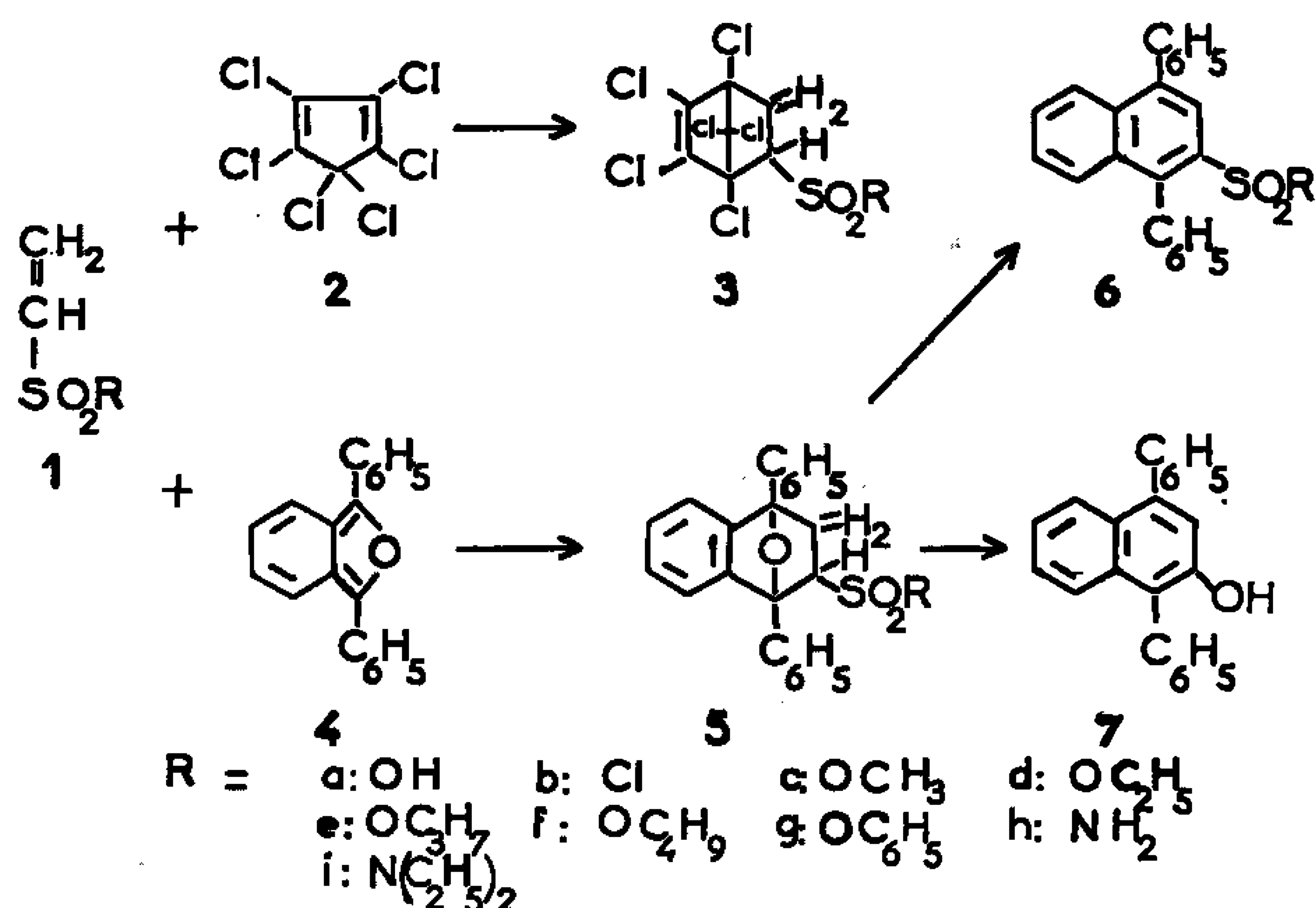
Avec l'hexachlorocyclopentadiène, nous avons fait réagir les dérivés suivants de l'acide éthènesulfonique, sulfochlorure, 1 *b*, sulfonates de méthyle et d'éthyle, 1 *c*, 1 *d*, sulfamide simple, 1 *h*, et son dérivé diéthylé, 1 *i*. La condensation s'effectue aisément, dans tous les cas, par chauffage à 100° du mélange équimolaire des réactifs ou à l'ébullition de solvants comme le toluène ou le chlorobenzène. On obtient ainsi les dérivés attendus de l'acide hexachloro-1.2.3.4.7.7 bicyclo-[2.2.1] heptène-2 sulfonique-5 : 3 *b*, 3 *c*, 3 *d*, 3 *h*, 3 *i* (tableau) qui sont des corps bien cristallisés et thermiquement stables. L'hydrolyse du sulfochlorure, 3 *b*, permet ensuite de préparer l'acide sulfonique lui-même, 3 *a*, corps liquide plus commodément isolé sous forme de sel de sodium.

Les condensations sur le diphénylisobenzofuranne, 4, s'effectuent encore plus facilement que sur l'hexachlorocyclopentadiène, 2. Il suffit, en général, de laisser les réactifs en contact quelques heures à la température ambiante, dans un solvant comme le chloroforme, pour obtenir des dérivés du diphényl-1.4 époxy-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène substitués en 2.5. On prépare ainsi les esters sulfoniques méthylique, éthylique, propylique, butylique et phénylique, 5 *c* à 5 *g*, le sulfonamide, 5 *h* et, enfin, le diéthylsulfonamide, 5 *i* (tableau).

Ces différents produits d'addition se dissocient par chauffage à des températures souvent inférieures à leur point de fusion, mais ils cristallisent aisément et peuvent être purifiés sans difficultés. Il n'en est pas de même du produit formé à partir de l'acide éthènesulfonique lui-même, 1 *a*,

qui paraît se dissocier avec une grande facilité. La réaction effectuée dans les conditions habituelles fournit une huile qui doit être, en fait, un mélange à l'équilibre de l'adduct cherché, 5 *a*, et des réactifs initiaux. En effet, cette huile se dissocie complètement par simple lavage à l'eau froide, mais elle fournit, par chauffage rapide dans divers solvants, en particulier dans l'acide acétique, un produit de dégradation de l'adduct, le diphényl-naphtalène, quelquefois accompagné d'un corps non encore identifié (F_{inst} 236°), dont il sera question par ailleurs.

Signalons encore qu'il n'a pas été possible d'obtenir cet adduct sulfonique, 5 *a*, à partir du sulfochlorure 5 *b*. L'hydrolyse alcaline à froid, en milieu eau-dioxane, de 5 *b*, fournit vraisemblablement le sel de sodium



de l'acide 5 *a* qui ne peut être isolé sans décomposition, tandis qu'en milieu eau-méthanol ou éthanol, on obtient les esters sulfoniques méthylique et éthylique, 5 *c* et 5 *d*. Enfin, l'hydrolyse acide à chaud dégrade le produit, 5 *b*, en diphénylnaphtalène.

L'aromatisation des composés d'addition diénique obtenus à partir du diphénylisobenzofuranne est généralement effectuée par action d'acide chlorhydrique ou bromhydrique sec en solution dans l'alcool ou l'acide acétique ([4]). Appliquée aux divers composés qui viennent d'être décrits, cette méthode fournit des résultats quelque peu différents suivant les réactifs. Ainsi les sulfonates d'alkyle et d'aryle, 5 *c* à 5 *g*, et le sulfonamide, 5 *h*, traités par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique ou acétique, sont déshydratés normalement en les dérivés correspondants du diphényl-1.4 naphtalène, 6 *c* à 6 *h* (tableau). Par contre, dans les mêmes conditions, le sulfochlorure, 5 *b*, et le diéthylsulfonamide, 5 *i*, sont transformés en le diphényl-1.4 naphtol-2, 7, corps déjà connu ([5]). L'aromatisation en diphényl-1.4 naphtalène N, N-diéthylsulfonamide-2, 6 *i*, du composé d'addition 5 *i* peut, néanmoins, être réalisée si l'on utilise une

solution acétique d'acide bromhydrique comme agent déshydratant; ce réactif donne, toutefois, avec le sulfochlorure 5 *b*, le même résultat que l'acide acétique chlorhydrique.

Enfin, l'acide diphényl-1.4 naphtalène sulfonique-2, 6 *a*, et son sulfochlorure, 6 *b*, qui ne peuvent être obtenus par la méthode habituelle de déshydratation, sont préparés à partir de l'ester sulfométhylique, 6 *c*. Celui-ci est facilement hydrolysé en milieu hydroalcoolique alcalin en l'acide sulfonique, 6 *a*, isolé sous forme de sel de sodium, lequel, traité par PCl_5, fournit le sulfochlorure 6 *b*.

La formation inattendue du diphénylnaphtol, 7, dans les réactions décrites plus haut, est à rapprocher des anomalies déjà observées lors de la déshydratation de composés d'addition diénique avec le diphényliso benzofuranne, en particulier de la décarbonylation aromatisante en diphénylnaphtalène des corps formés à partir d'aldéhydes et de cétones α, β-éthyléniques [4]. De plus, si la transposition du pont époxyde n'avait pas encore été observée chez les dérivés naphtaléniques tétrahydrogénés en 1.2.3.4, elle est connue chez les corps dihydrogénés en 1.4; le diméthyl-1.4 époxy-1.4 dihydro-1.4 naphtalène, par exemple, se transforme, par chauffage dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique aqueux, en un mélange de diméthylnaphtol-2 et de son éther méthylique [6].

On pourrait donc interpréter la formation du diphényl-1,4 naphtol-2, 7, à partir des composés d'addition 5 *b* et 5 *i*, en invoquant la formation intermédiaire de diphényl-1.4 époxy-1.4 dihydro-1.4 naphtalène qui se transposerait dans les conditions de la réaction. En fait, la formation transitoire d'un naphtalène dihydrogéné-1.4 paraît peu probable, à moins que sa transposition ne s'effectue ici par un processus différent de celui qui a été démontré pour le diméthyl-1.4 époxy-1.4 dihydro-1.4 naphtalène [7]. Avec ce dernier corps, en effet, la présence d'eau est nécessaire à la formation du naphtol; de plus, si la réaction est faite dans un solvant non hydroxylé (benzène), en présence de BF_3, la transposition s'oriente différemment [7]. Dans le cas des composés d'addition 5 *b* et 5 *i*, au contraire, les réactifs sont anhydres et l'emploi de BF_3 dans le benzène réalise la déshydratation normale en diphénylnaphtalène sulfochlorure, 6 *b* et en diphénylnaphtalène diéthylsulfonamide, 6 *i*.

En définitive, l'addition diénique des composés éthènesulfoniques sur le diphénylisobenzofuranne constitue une méthode intéressante pour préparer des dérivés de l'acide diphényl-1.4 naphtalène-sulfonique-2. Cependant, la déshydratation des composés d'addition peut donner lieu à des réactions diverses dont le processus mérite une étude plus approfondie.

*Dérivés de l'hexachloro-*1.2.3.4.7.7 *bicyclo-*[2.2.1] *heptène-*2 (3) :

(3 *a*) Sulfo-5, sel de S-benzylisothiouronium, $C_{15}H_{14}Cl_6N_2O_3S_2$, paillettes (eau-alcool) F_{inst} 102°.

(3 *b*) Chlorosulfonyl-5, $C_7H_3Cl_7O_2S$, écailles (éther de pétrole) F_{inst} 60°.

(3 *c*) Méthoxysulfonyl-5, $C_8H_6Cl_6O_3S$, lamelles (éther de pétrole) F_{inst} 82°.

(3 *d*) Éthoxysulfonyl-5, $C_9H_8Cl_6O_3S$, écailles (éther de pétrole) F_{inst} 80°.

(3 *h*) Sulfonamide-5, $C_7H_5Cl_6NO_2S$, paillettes (benzène) F_{inst} 186°.
(3 *i*) N, N-diéthylsulfonamide-5, $C_{11}H_{13}Cl_6NO_2S$, prismes (éther de pétrole) F_{inst} 77°.

Dérivés du diphényl-1.4 époxy-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (5) :

(5 *b*) Chlorosulfonyl-2, $C_{22}H_{17}ClO_3S$, prismes (cyclohexanne-benzène) F_{inst} 197°.
(5 *c*) Méthoxysulfonyl-2, $C_{23}H_{20}O_4S$, bâtonnets (méthanol) F_{inst} 172°.
(5 *d*) Éthoxysulfonyl-2, $C_{24}H_{22}O_4S$, aiguilles (éthanol) F_{inst} 143°.
(5 *e*) Propoxysulfonyl-2, $C_{25}H_{24}O_4S$, prismes (propanol) F_{inst} 134°.
(5 *f*) Butoxysulfonyl-2, $C_{26}H_{26}O_4S$, feuillets (butanol) F_{inst} 129°.
(5 *g*) Phénoxysulfonyl-2, $C_{28}H_{22}O_4S$, aiguilles (benzène) F_{inst} 194°.
(5 *h*) Sulfonamide-2, $C_{22}H_{19}NO_2S$, aiguilles (éthanol) F_{inst} 238°.
(5 *i*) N, N-diéthylsulfonamide-2, $C_{26}H_{27}NO_3S$, feuillets (cyclohexanne-benzène) F_{inst} 163°.

Dérivés dn diphényl-1.4 naphtalène (6) :

(6 *a*) Sulfo-2, $C_{22}H_{16}O_3S$, écailles (alcool) F_{inst} 78°; sel de S-benzylisothiouronium $C_{30}H_{26}N_2O_3S$; paillettes (eau-alcool) F_{inst} 255°.
(6 *b*) Chlorosulfonyl-2, $C_{22}H_{15}ClO_2S$, paillettes (cyclohexanne) F_{inst} 131°.
(6 *c*) Méthoxysulfonyl-2, $C_{23}H_{18}O_3S$, prismes (méthanol) F_{inst} 150°.
(6 *d*) Éthoxysulfonyl-2, $C_{24}H_{20}O_3S$, paillettes (éthanol) F_{inst} 114°.
(6 *e*) Propoxysulfonyl-2; $C_{25}H_{22}O_3S$, feuillets (propanol) F_{inst} 123°.
(6 *f*) Butoxysulfonyl-2, $C_{26}H_{24}O_3S$, aiguilles (cyclohexanne) F_{inst} 92°.
(6 *g*) Phénoxysulfonyl-2, $C_{28}H_{20}O_3S$, paillettes (cyclohexanne) F_{inst} 130°.
(6 *h*) Sulfonamide-2, $C_{22}H_{17}NO_2S$, bâtonnets (éthanol) F_{inst} 208°.
(6 *i*) N, N-diéthylsulfonamide-2, $C_{26}H_{25}NO_2S$, écailles (cyclohexanne) F_{inst} 137°.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) A. Lambert et J. P. Rose, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 46.
(2) Monsanto Chemical Co (J. C. Wygant), Brevet U. S. n° 2.875.123, 7 mars 1957.
(3) Sun Oil Co (J. Mc Nelis), Brevet U. S. n° 3.123.649, 3 mars 1964.
(4) A. Étienne, A. Spire et Éd. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 751.
(5) L. I. Smith et H. H. Hoehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1941, p. 1178.
(6) G. Wittig et L. Pohmer, *Ber.*, 89, 1956, p. 1334.
(7) M. Fetizon et Nguyen Trong Anh, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3208.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers,*
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'hydrogénation en phase homogène.* Note (*) de MM. **Jean-François Biellmann** et **Henri Liesenfelt**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrogénation de composés éthyléniques en présence du complexe dérivant de $(Ph_3P)_3RhCl$ a été étudiée. Ce catalyseur permet de réduire les doubles liaisons bisubstituées, mais pas trisubstituées. Les cétones ne sont pas réduites dans nos conditions et les groupes benzyliques ne sont pas hydrogénolysés. On montre une des limites d'emploi d'un tel catalyseur.

Divers groupes ont récemment décrit la préparation de complexes de métaux de transition catalysant l'hydrogénation de composés en phase homogène ([1]). L'un des plus intéressants de ces catalyseurs semble être celui que forme le trichlorure de rhodium et la triphénylphosphine ([2]). Ce produit de formule $(Ph_3P)_3RhCl$, est préparé en chauffant sous azote une solution de triphénylphosphine (300 mg) et de trichlorure de rhodium hydraté (50 mg) dans de l'éthanol (20 ml). Le produit cristallise durant le reflux. Il peut être conservé à l'air.

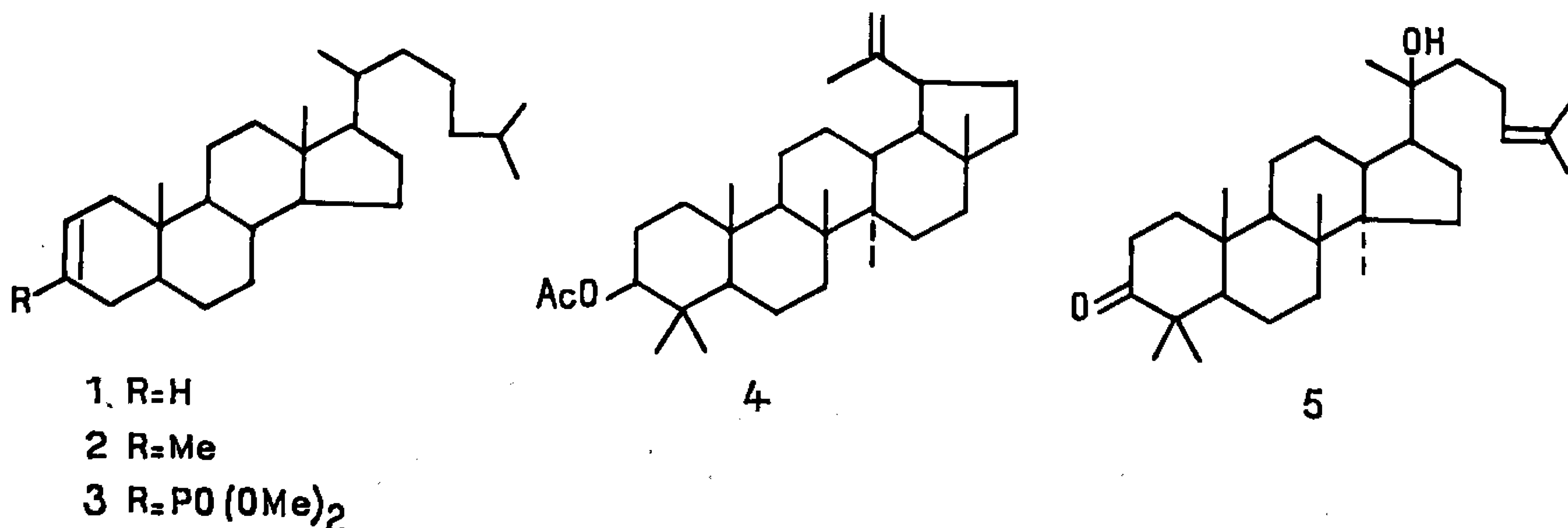
Nous désirons rendre compte des premiers résultats d'une étude de la généralité et des limites d'emploi de ce catalyseur en chimie organique.

Tous nos essais d'hydrogénation ont été effectués à la température et pression ordinaires sur des solutions agitées de 30 mg de catalyseur et 1 mmole de substrat, 10 ml de benzène et 10 ml d'éthanol. Après une période de latence de 10 mn environ, l'hydrogénation se déroule assez rapidement; le temps indiqué entre parenthèses correspond à la durée totale de réaction. Le rendement est exprimé en pour-cent de produit purifié. Le méthanol ne peut être substitué à l'éthanol.

Les doubles liaisons mono- et disubstituées du *n*-dodécène-1 (40 mn), du cholestène-2 (1) (1,5 h) et de l'acétate de lupényle (4) (3 h) sont saturées avec formation de *n*-dodécane (90 %), cholestane (90 %) et d'acétate de lupanyle (87 %). Les doubles liaisons trisubstituées du méthyl-3 cholestène-2 (2), du cholestérol, de l'acétate de cholestéryle, du diptérocarpol (5) et du dihydroxy-3 β, 6 β cholestène-4 ne sont pas hydrogénées dans nos conditions opératoires. Le catalyseur étudié est donc sensible à l'encombrement stérique.

Les groupes cétoniques isolés de la cholestanone et du diptérocarpol (5) ne sont pas réduits. Il en est de même du groupe carbonyle conjugué de la Δ^4-cholesténone-3, dont la double liaison n'est pas non plus hydrogénée, de même que celle du cholestène-2 phosphonate-3 diméthylique (3). Par contre les doubles liaisons conjuguées de l'acide fumarique (1 h, 76 %) et de l'acide cinnamique (12 h, 75 %) sont saturées. Le cinnamate de benzyle est quantitativement hydrogéné (2 h) en β-phénylpropionate de benzyle (65 %) sans trace d'hydrogénolyse. On sait que les dérivés benzy-

liques sont particulièrement sensibles à cette dernière réaction, quand ils sont soumis à l'hydrogénation en présence de catalyseurs métalliques. Dans ce domaine, le catalyseur utilisé offre par conséquent des possibilités nouvelles et utiles que nous étudions en ce moment.



Notons cependant que le *n*-dodécène-1 n'est plus hydrogéné en présence d'une trace de pyridine, qui vraisemblablement se coordine au rhodium. Cette inhibition par des groupes basiques doit rendre ce catalyseur inutilisable dans certaines séries de produits.

Ce travail a bénéficié d'une aide du Fonds de la Recherche (D.G.R.S.T.) : contrat FR.

(*) Séance du 27 juin 1966.

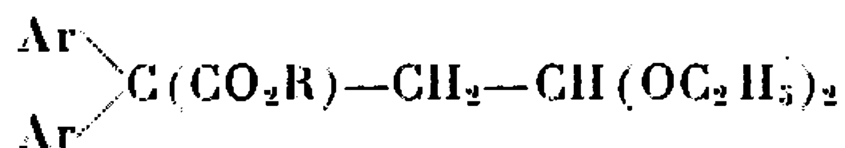
([1]) L. Vaska et R. E. Rhodes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4970 et les références citées dans cet article; E. N. Frankel, E. Selke, W. K. Rohwedder et H. J. Dutton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42, 1965, p. 432; Y. M. Y. Haddad, H. B. Henbest, J. Husbands et T. R. B. Mitchel, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 361.

([2]) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine et G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, 1965, p. 131.

(Laboratoire Associé au C. N. R. S., Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de l'acétal diéthylique du bromacétaldéhyde sur quelques esters α, α-diarylacétiques préalablement sodés.* Note (*) de M. **Auguste Brault**, présentée par M. Georges Champetier.

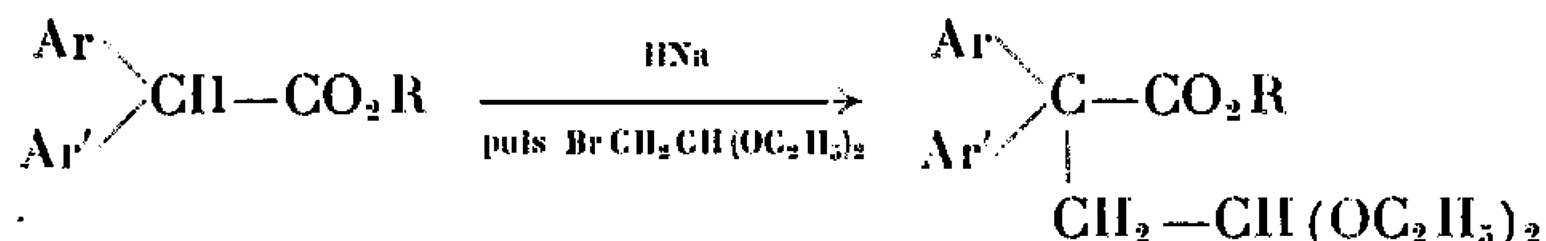
Des esters acétals du type



sont préparés par condensation du bromacétaldéhyde sur les esters diarylacétiques préalablement sodés.

A la suite de travaux effectués par F. Salmon-Legagneur et C. Neveu sur la sodation des esters diphénylacétiques par l'hydrure de sodium ([1]), nous avons décrit en collaboration avec H. Patin ([2]), une méthode de sodation des esters α-phényl α-arylacétiques conduisant ensuite par action du bromacétate d'éthyle aux diesters diéthyliques α-phényl α-arylsucciniques.

L'utilisation de ce procédé dans le cas d'esters diarylacétiques et de leur condensation avec l'acétal diéthylique du bromacétal permet la synthèse d'esters acétals succiniques selon le schéma suivant :



Les esters de départ sont obtenus selon le mode opératoire que nous avons précédemment exposé ([3]) ou par estérification des acides diarylacétiques préparés selon la méthode que nous avons préconisée avec M. Kerfanto ([4]).

La technique opératoire consiste à utiliser un réacteur à cinq entrées, muni d'un « vibro-mixer », d'une entrée d'azote, d'un tube plongeant terminé par un verre fritté, d'un réfrigérant surmonté d'une ampoule à chlorure de calcium et enfin d'un thermomètre qui peut être retiré pour permettre l'introduction des réactifs.

Sous atmosphère d'azote : 12 g d'hydrure de sodium titrant environ 50 % sont introduits avec 70 cm^3 de benzène anhydre. Après avoir agité énergiquement, le benzène est soutiré au travers du verre fritté.

Deux de ces extractions au benzène suffisent pour éliminer entièrement l'huile contenue dans l'hydrure commercial. Cette huile doit être enlevée, elle diminue la réactivité de l'agent sodant et souille les composés obtenus.

L'hydrure de sodium est asssitôt recouvert de diméthylformamide anhydre. Sous forte agitation et sous atmosphère d'azote, 0,2 mole d'ester diarylacétique dissous dans 80 cm^3 de D. M. F. sont ajoutés. Pendant

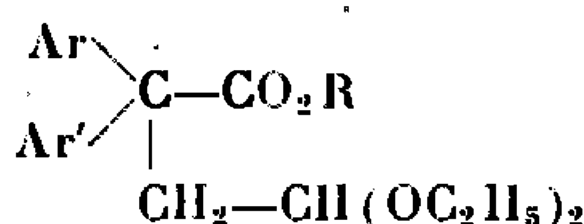
cette opération le mélange est refroidi dans un bain de glace. La réaction est en général assez vive, lorsqu'elle est calmée la température est élevée à 80°, pendant un temps qui varie de 30 mn à 2 h suivant l'ester utilisé.

Après refroidissement, une solution de 0,22 mole de bromacétal dans 50 cm³ de D. M. F. est ajoutée. La température est à nouveau portée à 80°C pendant 2 h. L'ester-acétal est extrait suivant les techniques habituelles, puis il est le plus souvent distillé.

Ces composés très visqueux sont difficiles à distiller. Deux d'entre eux ont pu être recristallisés dans le méthanol.

Les constantes des produits obtenus sont rassemblées dans le tableau suivant :

Esters acétals α, α-diarylsucciniques.



Formules.	Ar.	Ar'.	R.	Rdt %.	É (°C/mm Hg).	F (°C).
$C_{22}H_{28}O_4$	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	71	156-158/0,2	–
$C_{21}H_{26}O_4$	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	75	142-144/0,2	–
$C_{21}H_{25}ClO_4$	C_6H_5	p-ClC_6H_4	CH_3	72	175-177/0,2	–
$C_{21}H_{25}BrO_4$	C_6H_5	p-BrC_6H_4	CH_3	78	175-176/0,1	–
$C_{22}H_{28}O_4$	C_6H_5	p-$CH_3C_6H_4$	CH_3	75	155-156/0,2	–
$C_{22}H_{28}O_5$	C_6H_5	p-$CH_3OC_6H_4$	CH_3	68	163-164/0,2	–
$C_{23}H_{30}O_4$	C_6H_5	p-$C_2H_5C_6H_4$	CH_3	46	162-163/0,2	–
$C_{23}H_{30}O_5$	C_6H_5	p-$C_2H_5OC_6H_4$	CH_3	60	184-186/0,2	–
$C_{24}H_{32}O_4$	C_6H_5	p-$(CH_3)_2CHC_6H_4$	CH_3	51	177-180/0,3	–
$C_{21}H_{24}Cl_2O_4$	p-ClC_6H_4	p-ClC_6H_4	CH_3	82	183-185/0,3	–
$C_{21}H_{24}Br_2O_4$	p-BrC_6H_4	p-BrC_6H_4	CH_3	75	105-210/0,3	–
$C_{23}H_{30}O_4$	p-$CH_3C_6H_4$	p-$CH_3C_6H_4$	CH_3	75	–	72
$C_{23}H_{30}O_6$	p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3OC_6H_4$	CH_3	65	–	110
$C_{25}H_{34}O_4$	p-$C_2H_5C_6H_4$	p-$C_2H_5C_6H_4$	CH_3	45	194-195/0,4	–
$C_{25}H_{34}O_6$	p-$C_2H_5OC_6H_4$	p-$C_2H_5OC_6H_4$	CH_3	40	210-215/0,3	–
$C_{27}H_{38}O_4$	p-$(CH_3)_2C_6H_4$	p-$(CH_3)_2CHC_6H_4$	CH_3	70	182-183/0,4	–

Tous ces composés sont étudiés actuellement au laboratoire et la synthèse des dérivés obtenus par hydrolyse acide ou basique (ou encore par oxydation) est en cours.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(¹) F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1185.
(²) A. Brault et H. Patin, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4773.
(³) A. Brault, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4443.
(⁴) A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5465.

(*Laboratoire de Chimie organique A,*
Faculté des Sciences de Rennes et Service de Recherches de l'E.N.S.C.R.,
1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques cycles benzofurannopyroniques par condensation thermique.* Note (*) de M. **André Vialard-Goudou** et Mlle **Nicole Blanchecotte**, transmise par M. Roger Heim.

La condensation thermique non catalysée entre des dihydrobenzofurannes hydroxylés et des malonates substitués ou des esters β cétoniques aboutit à des dihydrofuranno hydroxy-4 coumarines, des dihydrofurannochromones et des dihydrofurannoflavones. Une déshydrogénation permet ensuite d'obtenir les homologues de la série du benzofuranne à laquelle se rattachent certaines substances naturelles.

Dans les travaux précédents, nous avons montré [(1), (2)] qu'il était possible de condenser sous l'action de la chaleur et sans catalyseur suivant Mentzer et coll. des monophénols convenablement activés et des esters β cétoniques. Or, la méthode de condensation thermique permet de synthétiser de nombreux composés à cycles benzopyroniques. Elle a notamment offert les possibilités de synthèses suivantes :

1° Des hydroxy-4 coumarines [(3), (4)] en condensant des phénols et des esters maloniques monosubstitués.

2° Des chromones et des flavones [(5), (6)] si l'ester malonique est remplacé par un ester β cétonique.

Le principe des analogies structurales nous a incités à étendre la méthode en remplaçant les phénols par des dihydrobenzofurannes hydroxylés considérés comme des phénols activés par le noyau tétrahydrofuranne.

Les premiers résultats obtenus dans cette voie font l'objet de cette Note.

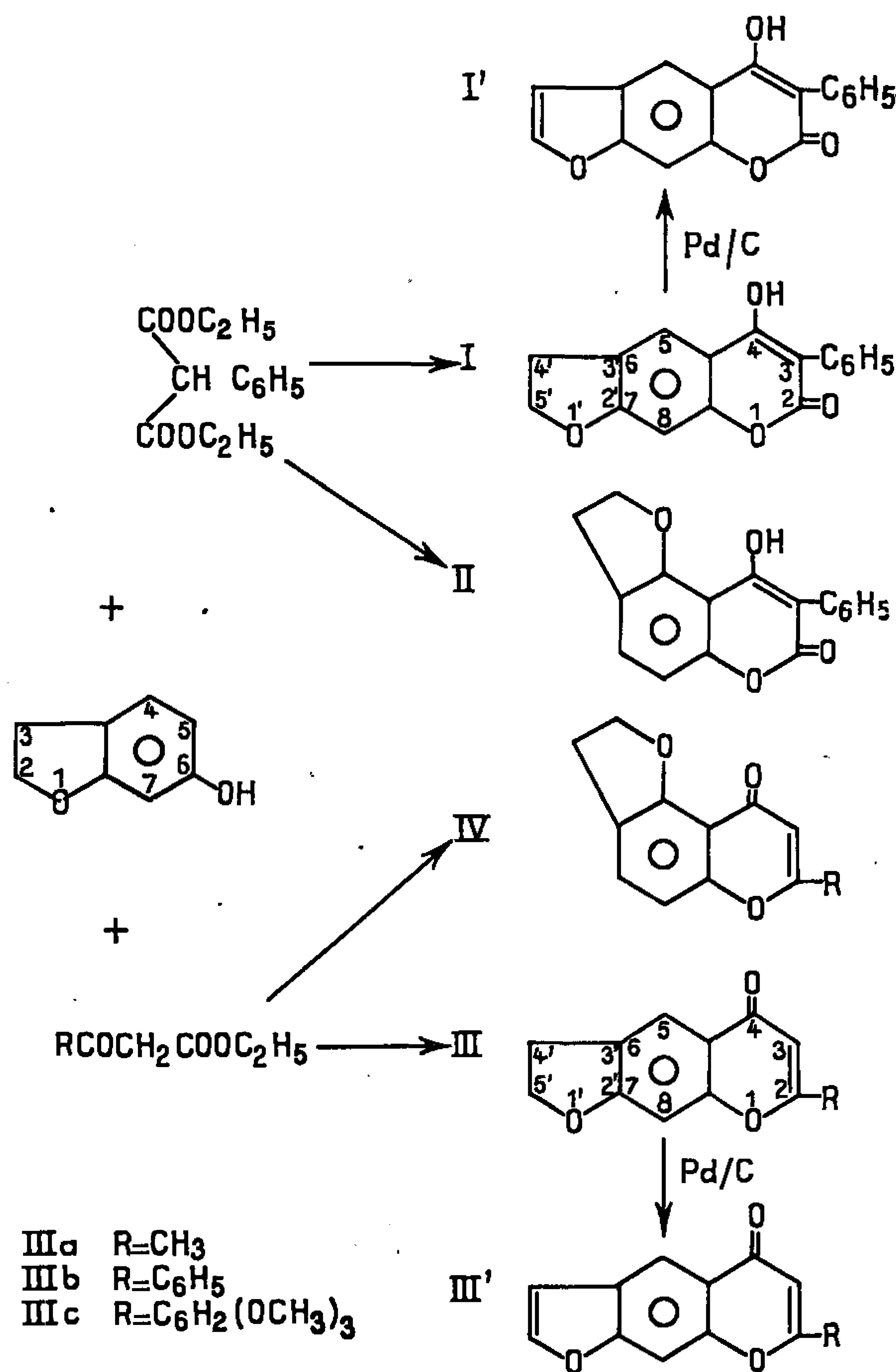
Dans un premier temps, nous avons condensé l'hydroxy-6 dihydrobenzofuranne avec, successivement : le phénylmalonate d'éthyle, l'acétylacétate d'éthyle, le benzoylacétate d'éthyle, le triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle.

La technique est la suivante : on condense sous azote pendant 3 h à 230° un mélange 1/100 moléculaire d'hydroxy-6 dihydrobenzofuranne et d'ester en présence de diphényléther comme diluant. Le mélange réactionnel est ensuite soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau. Le précipité isolé est recristallisé dans le méthanol.

Chacune de ces condensations peut, théoriquement, conduire à un mélange de deux isomères suivant que la fermeture du cycle se fait en position 5 ou 7 sur l'hydroxy-6 dihydrobenzofuranne. Ces deux modes de fermeture ont été observés notamment pour la résorcine (7).

Le phénylmalonate d'éthyle pouvait fournir des hydroxy-4 dihydrofurannocoumarines du type I et II, les esters β cétoniques, des dihydrofurannochromones et des dihydrofurannoflavones du type III et IV.

Les analyses élémentaires des produits obtenus sont conformes à leur formule brute. Ces corps soumis à une chromatographie sur couche mince de silicagel avec comme éluant un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (1/1) donnent une seule tache.



Les points de fusion instantanés observés : F 164° pour la dihydro-4'.5' furanno-(2'.3' : 6-7) méthyl-2 chromone (III *a*, R = CH_3) et F 203° pour la dihydro-4'.5' furanno-(2'.3' : 6-7) flavone (III *b*, R = C_6H_5) sont identiques à ceux de la littérature [(⁴), (⁵)]. La dihydro-4'.5' furanno-(2'.3' : 6-7) hydroxy-4 phényl-3 coumarine (I), F 239° et la dihydro-4'.5' furanno-(2'.3' : 6-7) triméthoxy-3''.4''.5'' flavone [III *c*, R = $C_6H_2(OCH_3)_3$], F 214° n'ont pas été décrites à notre connaissance.

Ces points de fusion conformes à la littérature fournissent une première présomption sur le mode de cyclisation. La confirmation est apportée par l'examen des spectres de R. M. N. Les deux protons aromatiques sont en para l'un par rapport à l'autre (non couplés). On peut en déduire que la cyclisation a été « linéaire » et non « angulaire ». Les déplacements chimiques en parties par million dans le $CDCl_3$ par rapport au tétraméthylsilane comme étalon interne sont : pour (I), $\delta = 7,80\text{-}6,83$; pour (III *a*), $\delta = 7,98\text{-}6,73$; pour (III *b*), $\delta = 8\text{-}6,83$; pour (III *c*), $\delta = 6,82\text{-}6,65$.

Les spectres infrarouges présentent une bande due au carbonyle comprise entre 1675 cm^{-1} qui caractérise le noyau pyronique.

Le spectre ultraviolet de (I) présente deux bandes d'absorption λ_{max} 324-264 mμ, $\log \varepsilon = 4,33\text{-}4,12$.

Le spectre ultraviolet de (III *a*) est identique à celui donné dans la littérature ([8]). Ceux de (III *b*) et (III *c*) comportent les deux bandes d'absorption caractéristiques des flavones : la bande I entre 310 et 360 mμ, la bande II entre 230 et 270 mμ.

L'expérience prouve donc que, seuls les composés du type I et III ont été isolés, les isomères II et IV n'ont pas été mis en évidence dans les produits de condensation. L'hydroxy-6 dihydrobenzofuranne réagit en condensation thermique dans les mêmes conditions qu'un phénol activé; les rendements obtenus sont comparables (de 20 à 65 %). L'orientation est unique, seul l'hydrogène en position 5 est réactif.

Dans un deuxième temps, nous avons traité les corps mentionnés ci-dessus par le charbon palladié à 5 % dans le diphényléther, sous un courant d'azote à reflux pendant 7 h. Nous avons ainsi obtenu les corps homologues déshydrogénés comportant des cycles benzofurannopyroniques.

Les analyses élémentaires sont conformes aux formules brutes. Les points de fusion sont identiques ou voisins de ceux mentionnés dans la littérature. Pour (I′), F 234°; (III′ *a*), F 185°, litt. 186° ([8]); (III′ *b*), F 166°, au lieu de 168-169° ([9]); (III′ *c*), F 204°. Dans les spectres de R. M. N., on voit apparaître les protons en 4′ et 5′ à $\delta = 7,69$ et 7,89.

Les spectres infrarouges montrent que la bande due au carbonyle présente un accroissement de la fréquence de 20 cm^{-1} (3105 à 3145 cm^{-1}) qui semble caractéristique de la déshydrogénation. Le remplacement du noyau dihydrofuranne par le noyau furanne se traduit dans le spectre ultraviolet de (I′) par l'apparition d'une double inflexion à 250 et 270 mμ à la place du maximum à 264 mμ de (I). Le spectre de (III′ *a*) est identique à celui de la littérature ([8]); ceux de (III′ *b*) et de (III′ *c*) ne montrent que de très faibles déplacements des bandes I et II par rapport aux composés (III *b*) et (III *c*) avec conservation des intensités.

En conclusion, la méthode de condensation thermique sans catalyseur selon Mentzer apparaît donc comme une voie parfaitement exploitable pour l'obtention des cycles benzofurannopyroniques. Des études se poursuivent actuellement pour accéder à des dérivés naturels tels que la pinnatine et la gamatine ([10]).

(*) Séance du 20 juin 1966.

([1]) A. VIALARD-GOUDOU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 953.
([2]) A. VIALARD-GOUDOU et N. BLANCHECOTTE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6930.
([3]) C. MENTZER et G. URBAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1943, p. 404 et 11, 1944, p. 171.
([4]) C. MENTZER, D. MOHLO et P. VERCIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 16, 1949, p. 749; 17, 1950, p. 1248 et 19, 1952, p. 264.
([5]) C. MENTZER, D. MOHLO et P. VERCIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1488.
([6]) C. MENTZER et D. PILLON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 144 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 20, 1953, p. 538.
([7]) D. PILLON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1954, p. 9.
([8]) J. S. H. DAVIES, P. A. MC CREA, W. L. NORRIS et G. R. RAMAGE, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3206.
([9]) S. K. PAVANARAM et L. RAMANCHANDRA ROW, *Currenl. Se. India*, 24, 1955, p. 301.
([10]) N. BLANCHECOTTE, *Thèse de Doctorat ès sciences* (à paraître).
([11]) Analyses faites par le Centre de Microanalyse du C. N. R. S.
([12]) Spectres et interprétations de J. Massicot (Laboratoire de Chimie du Muséum).
([13]) Spectres faits par Mme Houelle au Laboratoire de Physique moléculaire (Faculté des Sciences de Paris).

(*Laboratoire de Pharmacie galénique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours, Indre-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition pyrogénée du bromure de méthyle en l'absence d'oxygène et à 550°C.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau, Georges Le Moan** et **Lucien Giry**, transmise par M. René Fabre.

La pyrogénation du bromure de méthyle à 550°C et en l'absence d'oxygène produit principalement du méthane, de l'acide bromhydrique, du carbone, des quantités notables d'hydrogène et de dibromométhane, de petites quantités des composés suivants : bromure d'éthyle, bromure d'éthylène, benzène, toluène, naphtalène, anthracène, pyrène, des dérivés bromés du butadiène, du benzène, du naphtalène, de l'anthracène et du pyrène.

Au cours d'une étude sur les produits formés par pyrogénation, en l'absence d'oxygène, des dérivés chlorés du méthane, l'un d'entre nous a rendu compte dans plusieurs publications [([2]) à ([7]) et ([10])] des résultats obtenus en opérant pour chacun d'eux aux températures seuils où leur décomposition se réalisait instantanément d'une manière nette. Dans la présente Note, nous faisons part des faits observés en pyrogénant le bromure de méthyle dans des conditions opératoires analogues.

Nous avons réalisé les pyrogénations dans un dispositif en circuit fermé identique à celui utilisé au cours de l'expérimentation avec le chlorure de méthyle ([5]). Elles ont été poursuivies pendant des temps variables compris entre 19 et 25 h.

Nous avons pu constater les faits suivants :

1° La décomposition du bromure de méthyle ne se réalise d'une manière nette, instantanément, qu'à 520°C, dans les conditions opératoires utilisées. Elle se traduit immédiatement par l'apparition d'un dépôt noir à la sortie du four et par la variation de pression constatée à l'aide d'un manomètre à mercure inclus dans le circuit, plus tardivement par la formation d'un second dépôt plus éloigné du four.

2° En fin d'expérience, la phase gazeuse, examinée par différentes méthodes (absorption chimique sur la cuve à mercure, chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse), apparaît comme constituée par un mélange de bromure de méthyle non pyrogéné, d'acide bromhydrique (45 %), de méthane (20 %), de dibromométhane et de petites quantités d'hydrogène.

Nous croyons bon de signaler accessoirement que la conservation pendant plusieurs mois des mélanges gazeux prélevés en cours ou en fin d'expérience, à la lumière ou en présence de phosphate triargentique utilisé comme réactif d'absorption de l'acide bromhydrique, se traduit par une augmentation de la concentration en méthane (en fin d'expérience : à la lumière 35 %, en présence de phosphate triargentique 44 %) due vraisemblablement à la décomposition de dérivés bromés.

3° La phase liquide est très petite. Elle est recueillie en fin d'expérience par condensation dans un tube plongé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide et examinée au spectromètre de masse. Elle est constituée par du dibromométhane tenant en dissolution du bromure de méthyle non pyrogéné, du bromure d'éthyle, par de petites quantités de bromure d'éthylène, de benzène, de toluène, de bromobenzène et aussi d'un composé indéterminé (probablement du tétrabromoéthylène ou de l'hexabromoéthane) déterminant l'apparition dans le spectromètre de masse d'un fragment $[C_2Br_3]^+$ représenté par les masses *m/e* : 261, 263, 265 et 267.

4° La phase solide est constituée par :

— du carbone dans la partie située à l'intérieur et à la sortie du four;

— des substances qui ont été identifiées par spectrométrie de masse et constituant le dépôt le plus éloigné du four : mono-, di- et tribromobutadiène, benzène, mono-, di-, tri-, tétra- et pentabromobenzène, naphtalène, mono-, di-, et tribromonaphtalène, anthracène, di-, tri- et tétrabromoanthracène, pyrène, mono-, di-, tri- et tétrabromopyrène, méthyltribromopyrène.

5° Bien que la pyrogénation du chlorure de méthyle ne s'effectue nettement qu'à partir de 700°C ([5]), sa présence dans le bromure de méthyle nous a incités à réaliser de nouvelles expériences pour vérifier si les très petites quantités de dérivés cycliques trouvées ne provenaient pas de sa décomposition. Dans ce but, nous avons répété les expériences précédentes avec du bromure de méthyle deutérié contenant moins d'impuretés que le dérivé hydrogéné (moins de 3 ‰ de dérivé chloré et moins de 1 ‰ de bromure de méthyle hydrogéné).

Nous avons pu ainsi identifier :

a. dans la phase gazeuse : CD_4, Br_2CD_2, BrC_2D_3 et de petites quantités de D et de BrC_2D_5;

b. dans la phase liquide : $BrCD_3$, Br_2CD_2;

c. dans la phase solide :

C_6D_6 et toute la série des dérivés bromés du mono à l'hexabromobenzène, des dérivés di-, tri-, tétra- et pentabromés de l'anthracène.

Des dérivés mono-, di-, tri- et tétrabromés du pyrène.

C_2Br_4 ou C_2Br_6 caractérisés par le fragment $[C_2Br_3]^+$.

Notons que l'identification des dérivés bromés a été facilitée par la table de multiplets dressée par Biemann ([6]).

En conclusion, il apparaît donc que la pyrogénation du bromure de méthyle, en l'absence d'oxygène et à 550°C, produit du carbone, du méthane et de petites quantités d'hydrogène, ainsi que l'avait observé Nef dès 1897 [([7]), ([8])] par chauffage entre 400 et 600°C dans un tube en présence de ponce et de craie.

Elle produit en outre des quantités importantes d'acide bromhydrique et de petites quantités des substances suivantes :

— dibromométhane, bromure d'éthyle, bromure d'éthylène;

— hexabromoéthane ou tétrabromoéthylène;

— mono-, di- et tribromobutadiène;

— benzène, toluène, naphtalène, anthracène, pyrène et plusieurs de leurs dérivés bromés.

La pyrogénation du bromure de méthyle deutérié a permis de confirmer ces résultats. Il convient toutefois de noter que l'analogie n'est pas complète entre ce composé et le composé hydrogéné. C'est ainsi notamment que les séries des dérivés bromés du butadiène et du naphtalène qui ont été identifiées dans les produits de pyrogénation du bromure de méthyle hydrogéné, ne l'ont pas été dans ceux du produit deutérié.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) K. BIEMANN, *Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications*, Mc Graw-Hill, Londres, 1962, p. 65 et 66.

(2) G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2602.

(3) G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2462.

(4) G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 258, 1963, p. 179.

(5) G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1535.

(6) G. LE MOAN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5588.

(7) G. LE MOAN, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1965.

(8) J. U. NEF, *Ann.*, 298, 1897, p. 229.

(9) J. U. NEF, *Ann.*, 318, 1901, p. 12.

(10) G. VALDENER, M. CHAIGNEAU et G. LE MOAN, Communication au *Congrès annuel du G. A. M. S.*, 31 mai 1965.

(Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité radicalaire des trois méthyl-pyridines.* Note (*) de Mme **Jane Marie Bonnier**, MM. **Jean Court** et **Maurice Gelus**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les auteurs ont étudié l'action des radicaux phényles sur les différentes méthyl-pyridines. Ils ont déterminé par chromatographie en phase gazeuse le pourcentage d'isomères formés et comparé leurs résultats expérimentaux aux indices de valence libre.

Poursuivant notre étude sur la réactivité des hétérocycles substitués vis-à-vis des radicaux libres (1), nous avons effectué la phénylation des différentes méthyl-pyridines. Cette étude systématique nous a permis de mettre en évidence l'effet du substituant selon sa position sur le cycle. Des résultats expérimentaux obtenus, nous avons déduit la réactivité radicalaire de chaque sommet que nous avons comparée aux indices de valence libre.

Résultats expérimentaux. — Nous avons choisi comme source de radicaux phényles la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle. Les différentes phénylations ont été effectuées par action des radicaux phényles sur l'hétérocycle, sans solvant, dans les conditions suivantes : une solution de 1/20 de mole de peroxyde de benzoyle dans une mole de méthyl-pyridine est maintenue pendant 48 h à la température de 80°C. Après avoir éliminé du mélange l'acide benzoïque par neutralisation, et les benzoates par hydrolyse, on distille l'excès de méthyl-pyridine.

Les différents isomères phénylés du mélange ainsi obtenu sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. Chaque isomère isolé, à l'aide d'un chromatographe préparatif type Aerograph Autoprep 700, est identifié sans ambiguïté par comparaison avec les dérivés préparés spécifiquement (2) : similitude de spectre infrarouge, point de fusion des picrates. Nous avons vérifié dans chaque cas l'absence de benzyl-pyridine.

Méthyl-4 pyridine. — Deux isomères sont possibles, le radical phényle pouvant être en position 2 ou 3. Les isomères sont dosés sur une colonne SE 30. Les résultats sont :

Méthyl-4 phényl-2 pyridine : 54 %;
Méthyl-4 phényl-3 pyridine : 46 %.

Méthyl-2 pyridine. — La phénylation permet la formation de quatre isomères. Le dosage en est délicat, le chromatogramme du mélange ne présentant que trois pics, quelle que soit la colonne utilisée, polaire ou non polaire. Les deux isomères méthyl-2 phényl-4 pyridine et méthyl-2 phényl-5 pyridine qui se superposent sur la plupart des colonnes, ont pu être séparés sur une colonne capillaire type M. B. M. A. Les résultats sont :

Méthyl-2 phényl-6 pyridine : 34 %;
Méthyl-2 phényl-3 pyridine : 31 %;

Méthyl-2 phényl-5 pyridine : 20 % ;
Méthyl-2 phényl-4 pyridine : 15 %.

Méthyl-3 pyridine. — Nous avons mis en évidence les quatre isomères possibles, mais le dosage s'est avéré très difficile. Les deux isomères méthyl-3 phényl-2 pyridine et méthyl-3 phényl-4 pyridine n'ont pu être séparés par chromatographie en phase gazeuse. Leur identification a été faite par spectroscopie infrarouge. Les résultats sont :

Méthyl-3 phényl-2 pyridine + méthyl-3 phényl-4 pyridine : 67,5 % ;
Méthyl-3 phényl-6 pyridine : 23 % ;
Méthyl-3 phényl-5 pyridine : 9,5 %.

Toutefois, ces premiers résultats mettent en évidence une réactivité plus grande du sommet 2 par rapport au sommet 4.

N
0,4103 0,4103
0,3961 0,3961
0,4066

N
26,8 26,8
14,6 14,6
17,1

N CH3
0,4100
0,3983 0,4064
0,4053

N CH3
34
20 31
15

N
0,4127 0,4207
0,3952 CH3
0,4163

N
23
9,5 CH3
2+4 : 67,5

N
0,4092
0,4057
CH3

N
27 27
23 23
CH3

Indices de valence libre % Isomères formés

Interprétation théorique. — Nous avons calculé, par la méthode de Huckel avec recouvrement, les indices de valence libre des différents atomes de la pyridine et des méthyl-pyridines. Le sens de variation de l'indice de valence libre est l'inverse de celui de l'énergie de polarisation radicalaire ([3]), c'est-à-dire plus l'indice de valence libre est grand, plus la réactivité est grande.

Nous avons choisi comme intégrales correspondant à l'hétéroatome et à la liaison carbone-hétéroatome les valeurs suivantes ([4]) :

— Pour le méthyle :

Intégrales coulombiennes	$\alpha_{(H_3)} = \alpha_0 - 0,45\,\gamma_0$ $\alpha_{(C)} = \alpha_0 - 0,15\,\gamma_0$
» d'échange	$\beta_{(C-H_3)} = 2,5\,\beta_0$ $\beta_{(C-C_\alpha)} = 0,7\,\beta_0$
» de recouvrement	$S_{(C-H_3)} = 2,5\,S_0$ $S_{(C-C_\alpha)} = 0,7\,S_0$

— Pour l'azote (5) :

Intégrale coulombienne	$\alpha_{(N)} = \alpha_0 + 0,5\,\gamma_0$
» d'échange	$\beta_{(C-N)} = 0,9\,\beta_0$
» de recouvrement	$S_{(C-N)} = 0,9\,S_0$

Les résultats sont réunis sur la figure.

L'examen, d'une part de la répartition des indices de valence libre et, d'autre part, de la réactivité radicalaire observée, permet de classer les différents sommets par ordre de réactivité décroissante, et de mettre en évidence l'accord entre les différents résultats.

	Réactivité	
	théorique.	expérimentale.
Pyridine	$2 > 4 > 3$	$2 > 4 > 3$ [(6), (7)]
Méthyl-4 pyridine	$2 > 3$	$2 > 3$
Méthyl-2 pyridine	$6 > 3 > 4 > 5$	$6 > 3 > 5 > 4$
Méthyl-3 pyridine	$2 > 4 > 6 > 5$	$2 > 4 \simeq 6 > 5$

En conclusion :

— l'introduction d'un substituant méthyle sur le cycle pyridinique, augmente la réactivité des sommets situés en ortho et para de ce méthyle, comme cela a déjà été observé dans le cas du toluène (8);

— la réactivité du sommet 3 de la méthyl-2 pyridine et la méthyl-4 pyridine est fortement accrue, mais reste inférieure à la réactivité du sommet 6;

— dans le cas de la méthyl-2 pyridine le sommet 5 est plus réactif que le sommet 4;

— les premiers résultats en ce qui concerne la méthyl-3 pyridine permettent de prévoir une réactivité accrue des sommets 2 et 4.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) J. M. Bonnier et J. Court, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3310.
(2) T. Fay, *Diplôme d'Études supérieures*, juillet 1965.
(3) F. H. Burkitt, C. A. Coulson et H. C. Longuet Higgins, *Trans. Farad. Soc.*, 47, 1951, p. 553.
(4) J. M. Bonnier, M. Gelus et P. Nounou, *J. Chim. Phys.*, 63, 1965, p. 1191.
(5) Streitwieser, *Molecular orbital theory*, Wiley, 1961, p. 117.
(6) D. H. Hey et G. H. Williams, *Disc. Farad. Soc.*, 14, 1953, p. 216.
(7) R. A. Abramovitch et J. G. Saha, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2175.
(8) D. H. Hey, Pengilly et Williams, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 6.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Grenoble, B. P. n° 22, Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Pulvérisation cathodique réactive d'oxydes de titane : applications d'une précédente théorie.* Note (*) de MM. **Guy Perny**, **Bernard Laville Saint-Martin** et **Michel Samirant**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs donnent les calculs de l'application d'une précédente théorie de la pulvérisation cathodique réactive à la préparation de couches minces d'oxydes de titane. Pour les six diagrammes représentatifs du rendement en fonction du champ appliqué les valeurs théoriques et expérimentales sont en très bon accord. Le temps de relaxation θ varie de 7,98 à $14{,}2.10^{-9}$ s en passant de 100 à 0 % d'oxygène.

Dans une Note précédente [1] nous avons proposé une théorie phénoménologique de la pulvérisation cathodique réactive, et donné une expression générale du rendement de la condensation de couches minces en fonction du champ réduit :

$$\bar{\eta} = AE^{*2} \exp - \left(\frac{B}{E^*} + CE^*\right) E^{*2} + \bar{\eta}'_0. \tag{1}$$

Dans la présente Note, nous voudrions traiter de l'application de cette formule à la préparation de couches minces de titane et d'oxydes de titane à partir de plasmas froids (Ti, A, O)*. Dans ce but, nous avons déterminé les valeurs des coefficients A, B, C et θ intervenant dans (1), et défini leur variation en fonction des proportions relatives en oxygène et argon contenues dans le plasma initiateur.

Les couches minces ont été obtenues par la condensation sur des supports de silice fondue de plasmas froids ternaires (Ti, A, O)* de composition variable. Nous avons ainsi établi les diagrammes expérimentaux $\bar{\eta} = f(E^*)$ pour six teneurs en oxygène (0/21/30/47, 5/66, 5/100 %).

1. *Détermination des coefficients* B *et* C. — Rappelons que $B = \Delta G^*/P$ (II) (ΔG^*, énergie d'activation de la plus lente des réactions qui conduisent à la synthèse du composé chimique considéré et P, polynome qui dépend de la nature du mélange gazeux réactionnel initial) et $C = (2pe/M)\,\theta^2 \lambda_{AO}(\lambda_{Ti})^2$ (où p, pression totale du mélange gazeux; e, charge élémentaire de l'électron; M, masse de l'atome métallique pulvérisé; θ, temps de relaxation de la réaction d'énergie d'activation ΔG^*; λ_{AO} et λ_{Ti}, libres parcours moyens des ions projectiles argon, oxygène et titane, dans le plasma considéré).

La valeur du coefficient C peut être calculée pour chacune des six teneurs en oxygène considérées, à partir des déterminations expérimentales de $\bar{\eta}$. Les facteurs λ_{AO} et λ_{Ti} étant calculables directement, on en déduit les valeurs de θ.

La connaissance des valeurs de B et C nécessite l'utilisation de deux équations indépendantes. Par différenciation de (I), pour une fraction molaire en oxygène (x) constante, nous avons

$$\left[\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial E^*}\right]_x = A\left[\exp-\left(\frac{B}{E^*}+CE^*\right)\right][-CE^{*2}+2E^*+B].$$

Dans le domaine des $E^*>0$, qui possède seul un sens physique, la fonction (I) présente un extrémum déterminé par l'équation

(IV) $$-CE^{*2}+2E^*+B=0.$$

B et C étant toujours >0 il n'existe qu'une racine positive E^*_m solution de (IV). Mais, dans le cas particulier du plasma (Ti, A, O)*, cet extrémum

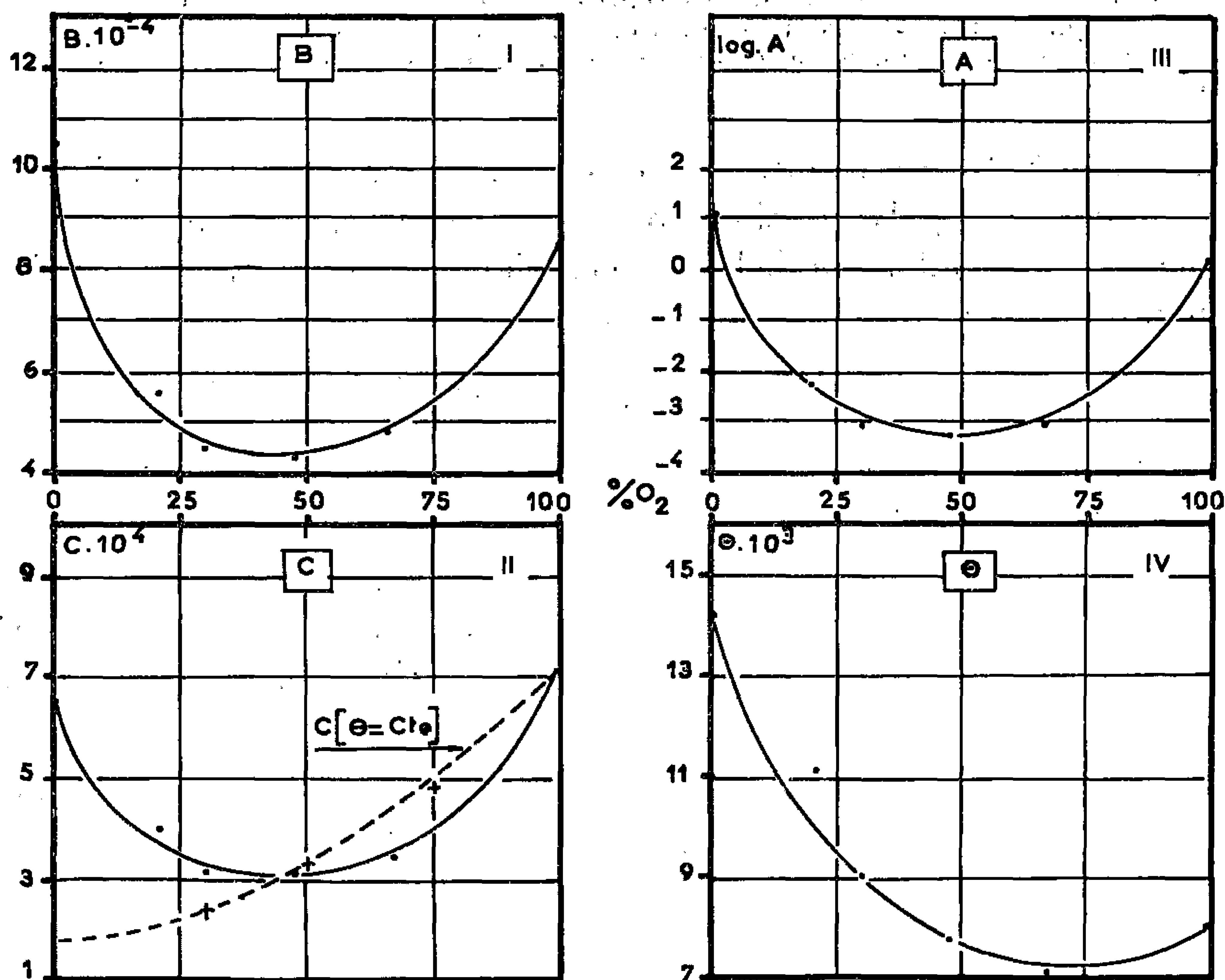


Fig. 1.

1, I : $B = g$ (% O_2);
1, II : $C = h$ (% O_2);
1, III : $\log A = f$ (% O_2);
1, IV : $\theta = f$ (% O_2).

n'est pas observable pour des valeurs de E* comprises entre 0 et 15 000. Dans ce dernier domaine, par contre, toutes les courbes expérimentales $\bar{\eta}=f(E^*)$ présentent un point d'inflexion et un seul. Différencions une seconde fois :

$$\left[\frac{\partial^2\bar{\eta}}{\partial E^{*2}}\right]_x = A\left[\exp-\left(\frac{B}{E^*}+CE^*\right)\right]\left[C^2E^{*2}-4CE^*+\frac{2B}{E^*}+\frac{B^2}{E^{*2}}-2BC+2\right].$$

Nous connaissons toujours expérimentalement l'une des valeurs de E^* solutions du polynome :

$$C^2E^{*4} - 4CE^{*3} - 2E^{*2}(BC - 1) + 2BE^* + B^2 = 0 \qquad \text{(V)}$$

et, dans le cas du plasma considéré, nous disposons alors d'une *première* relation entre B et C. La *seconde* relation nous est fournie directement à partir des données expérimentales. Considérons, en effet, $\bar{\eta}_1$ et $\bar{\eta}_2$, deux

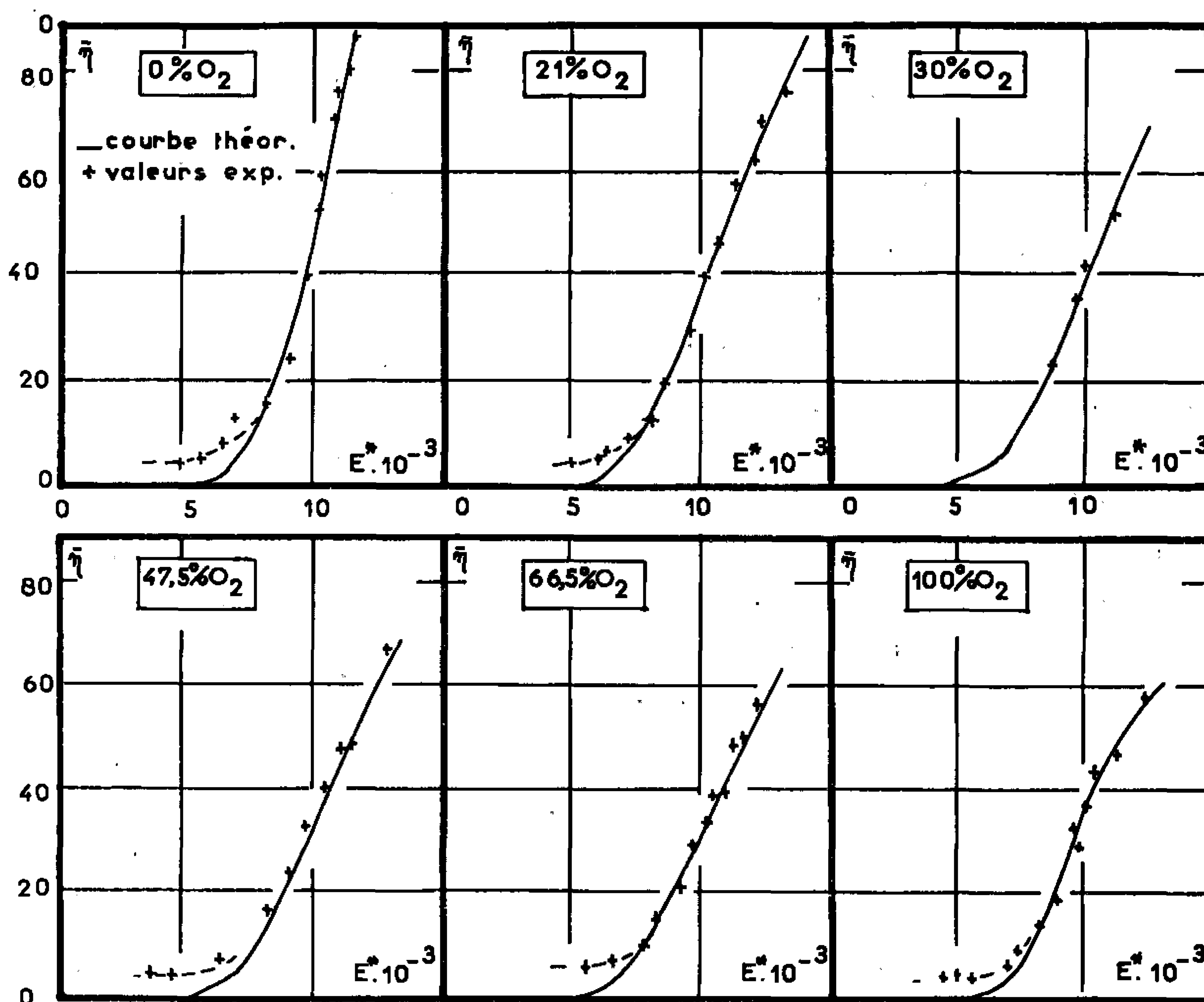


Fig. 2 et 3. — $\bar{\eta} = f(E^*, \% O_2)$.

rendements obtenus pour deux valeurs de E_1^* et E_2^*. Portons ces valeurs dans la relation (I) et considérons le logarithme du rapport $\bar{\eta}_1/\bar{\eta}_2$, soit

$$\text{Ln}\,\frac{\bar{\eta}_1}{\bar{\eta}_2} = 2\,\text{Ln}\,\frac{E_1^*}{E_2^*} + B\left(\frac{1}{E_2^*} - \frac{1}{E_1^*}\right) + C(E_2^* + E_1^*). \qquad \text{(VI)}$$

De la combinaison des équations (V) et (VI) on déduit alors les valeurs de B et C (*fig.* 1, I et 1, II). De la connaissance de C nous pouvons déduire les valeurs de θ compte tenu des lois de variation des libres parcours moyens λ_{A0} et λ_{Ti} en fonction des teneurs en oxygène du mélange gazeux initiateur; λ_{A0} et λ_{Ti} sont calculables par la statistique de Maxwell.

Pour conduire ce calcul, nous avons fait appel à des hypothèses simplificatrices : 1° La densité des particules métalliques étant toujours faible

devant celle de l'ensemble des molécules contenues dans le mélange gazeux primaire, nous pouvons négliger leur influence dans le calcul de λ_{AO}. Nous posons alors

$$\lambda_{AO} = (1 - x)\lambda_A + x\lambda_O,$$

où λ_A et λ_O sont les libres parcours moyens de l'argon et de l'oxygène;

2° Nous avons choisi comme masse des projectiles oxygène, la masse de leur molécule et comme rayon d_0 la longueur de la liaison moléculaire : O-O;

3° Nous négligeons la probabilité de choc entre deux particules métalliques dans le calcul de λ_{Ti}.

Compte tenu de ce qui précède, nous avons calculé les lois de variation de λ_{AO} et λ_{Ti} avec le pourcentage en oxygène et, par suite, déterminé par l'expérience la loi de variation du paramètre θ avec la teneur en oxygène (*fig.* 1, IV). La comparaison des figures 1, I et 1, II révèle la similitude des lois de variation des coefficients B et C.

2. *Détermination du coefficient* A. — L'expression de ce facteur contient plusieurs inconnues. Dans l'état actuel de nos recherches, il nous est impossible d'en déterminer théoriquement la valeur. La connaissance de B et C nous permet cependant d'évaluer A expérimentalement à partir de la fonction (I). Comme le montre la figure 1, III, on constate que ce coefficient varie considérablement avec la composition du gaz initiateur. Les valeurs de A, B, C et θ (en unités M. K. S. A.), correspondant à nos expériences, ont été rassemblées dans le tableau suivant :

O_2(%).	A.	B.10^{-4}.	C.10^4.	$\theta.10^3$.
0	36,7	10,51	7,566	14,2
21	$6{,}07.10^{-3}$	5,645	3,999	11,0
30	$8{,}21.10^{-4}$	4,46	3,150	9,03
47,5	6,62 »	4,37	3,092	7,81
66,5	9,07 »	4,79	3,400	7,09
100	2,126	8,45	7,075	7,98

Les valeurs calculées et expérimentales sont en bon accord comme on peut le constater à l'examen des figure 2 et 3, sauf pour les valeurs faibles de E*. Nous n'avons pas encore d'explication définitive à proposer à ce sujet.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

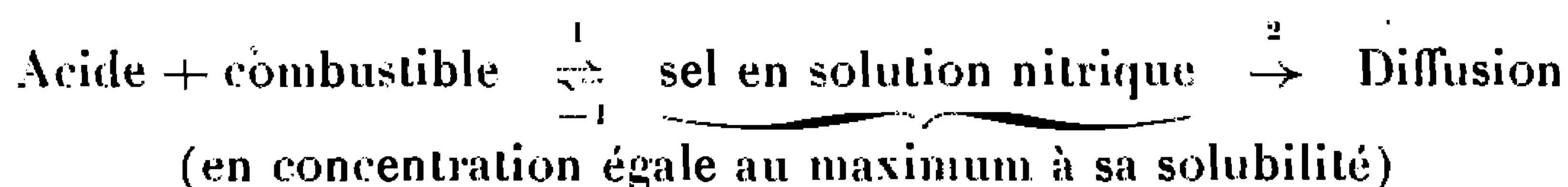
(1) G. Perny, M. Samirant, et B. Laville Saint-Martin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1841.

(*Laboratoire de Physicochimie des Couches minces, 3, rue Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de l'ablation de combustibles solides par l'acide nitrique liquide concentré : Interprétation de la loi d'ablation aux vitesses d'écoulement élevées.* Note (*) de MM. **Michel L. Bernard**, **Pierre Joulain** et **Max Auzanneau**, transmise par M. Paul Pascal.

On expose ici une interprétation des lois de vitesse d'ablation de combustibles solides par l'acide nitrique liquide en réacteur à lit fixe aux vitesses d'écoulement élevées. La vitesse d'ablation constante observée dans ces conditions [1] s'identifie à la vitesse de la réaction acide-base à l'interface réactionnelle.

L'interprétation des résultats expérimentaux obtenus antérieurement [1] conduit pour les faibles vitesses d'écoulement à proposer pour le processus réactionnel à l'interface le schéma suivant :



Aux faibles vitesses d'écoulement, la vitesse de diffusion, phénomène lent, ne perturbe pas l'équilibre entre l'acide, le combustible et le sel, et contrôle la vitesse d'ablation. La solution à l'interface est alors saturée en sel et la diffusion a lieu à travers une couche d'épaisseur ΔX (assimilée à l'épaisseur de la sous-couche limite laminaire). La vitesse d'ablation est alors donnée par une loi de la forme

$$V_B = K \frac{\Delta C}{\Delta X} \quad (^2),$$

c'est-à-dire

$$V_B = \frac{1}{n} \frac{M}{d} D_{sel}^{86^\circ C} \frac{C_{sel}^{x=0}}{\Delta X},$$

ou

$$(1) \qquad V_B = \frac{1}{n} \frac{M}{d} D_{sel}^{86^\circ C} \frac{C_{sel}^{x=0}}{a} Re^{0,5} \qquad \text{puisque} \quad \Delta X = a\, Re^{0,5}.$$

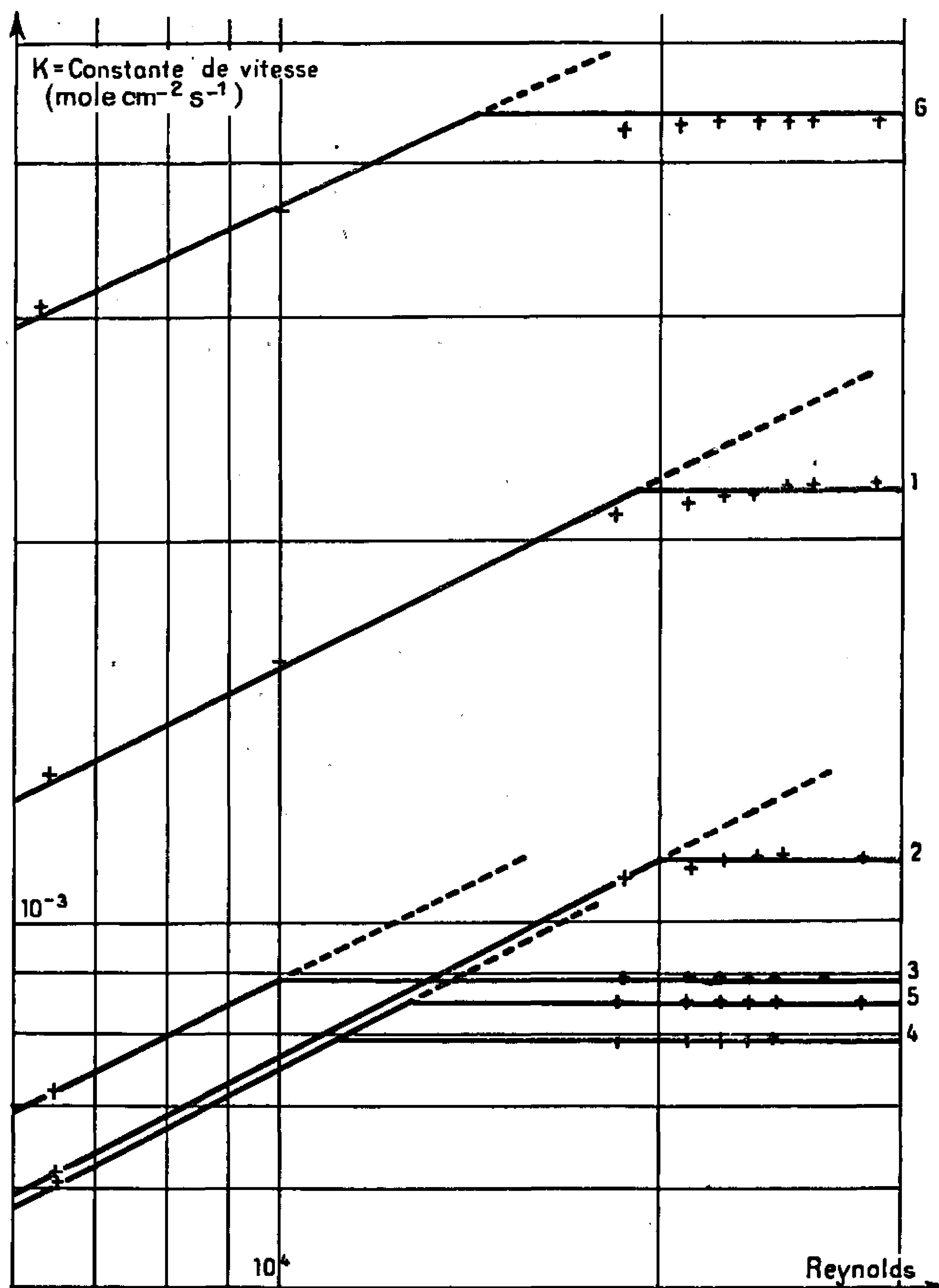
n, coefficient stœchiométrique de la réaction;
d, densité du combustible;
M, masse moléculaire du combustible;
$D_{sel}^{86^\circ C}$, coefficient de diffusion du sel dans la solution saturée à 86°C.

Aux fortes vitesses d'écoulement, la vitesse d'ablation est constante [1]. La diffusion n'est plus le phénomène limitatif de la vitesse d'ablation, étant donné que l'équation (1) ne rend plus compte des résultats expérimentaux obtenus.

On fait alors l'hypothèse suivante :

Le flux de diffusion qui augmente avec la vitesse d'écoulement devient égal à la vitesse de la réaction (1) aux vitesses d'écoulement élevées et par conséquent ne peut plus être négligé. L'équilibre à l'interface réac-

tionnelle entre l'acide, le combustible et le sel est perturbé et la solution de sel n'est plus saturée. $C_{sel}^{v=0}$ tend vers zéro quand la vitesse d'écoulement augmente. Le phénomène limitatif de la vitesse d'ablation est alors la vitesse de la réaction (1) génératrice de sel : V_{r_1}. Cette vitesse est une



1, paratoluidine; 2, diphénylamine; 3, *o*-xylidine; 4, *p*-phénylènediamine; 5, *o*-phénylènediamine; 6, urée.

constante pour un système (acide + combustible) donné, à température et pression déterminées.

On peut par conséquent écrire

$$V_{r_1}\,(\text{mole.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}) = \text{vitesse d'ablation en mole.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} = n\,\frac{V_B d}{M},$$

c'est-à-dire

$$V_B\,(\text{cm/s}) = \frac{1}{n}\,\frac{M}{d}\,V_{r_1} = \text{Cte}.$$

La vitesse d'ablation à vitesse d'écoulement élevée apparaît donc comme un phénomène lié à la réactivité des systèmes chimiques. Elle doit permettre d'atteindre les constantes cinétiques de la réaction (acide + combustible → sel) à la température d'ébullition de l'acide nitrique sous pression normale.

Les courbes suivantes donnent la vitesse d'ablation $V_B d/M$ en mole.cm^{-2}.s^{-1} en fonction du Reynolds.

Les valeurs de $(V_B d)/M$ limites correspondant aux paliers expriment les vitesses de réactions primaires V_{r_1}/n.

	Combustibles.					
	parato-luidine.	diphényl-amine.	*o* xylidine.	*p*-phény-lène diamine.	*o*-phény-lène diamine.	Urée.
$10^3 \cdot \frac{V_B d}{M} = \frac{V_{r_1}}{n}$ limite......	2,06	1,10	0,89	0,79	0,84	4,40

On peut alors classer les combustibles du point de vue de leur réactivité vis-à-vis de l'acide nitrique, en considérant leur vitesse d'ablation à vitesse d'écoulement élevée.

En particulier, la différence de vitesse limite entre l'ortho- et la para-phénylènediamine :

$$V_B \text{ortho} = 0{,}080 \text{ cm/s}, \qquad V_B \text{para} = 0{,}075 \text{ cm/s} \quad (^1)$$

est en accord avec le fait que les réactivités en position ortho et para sont voisines. La réactivité en position ortho est légèrement supérieure.

Les vitesses d'ablation pratiquement nulles observées pour la méta-phénylènediamine et la métatoluylènediamine ([1]) s'expliquent de façon analogue, les constantes de basicité des diamines en position méta étant très faibles ([3]) par rapport à celles en position ortho et para.

En conclusion, la possibilité d'accéder aux constantes cinétiques des réactions acide-base fait du réacteur à lit fixe un outil précieux pour les chimistes intéressés par les relations entre réactivité et structure.

(*) Séance du 16 mai 1966.

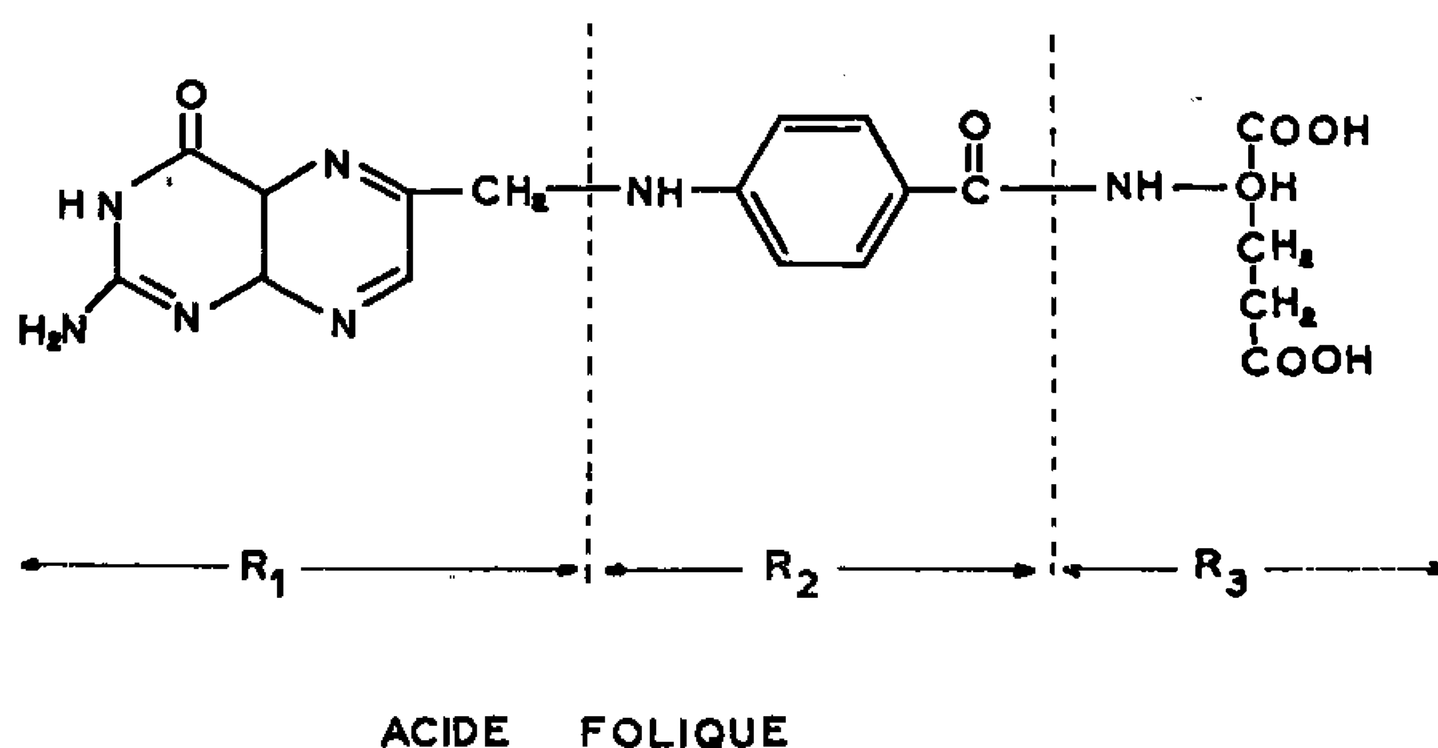
(1) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1754.
(2) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1837.
(3) Grignard, *Traité de Chimie organique*, XII, Masson et Cie, Paris, 1942.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

PHOTOCHIMIE. — *Étude spectroscopique de l'acide folique.* Note (*) de Mlles **Corinne Cailly**, **Solange Flavian** et M. **Pierre Douzou**, présentée par M. Francis Perrin.

Relevé des caractéristiques phosphorescentes et paramagnétiques de l'état excité triplet le plus bas de l'acide folique et des deux fractions conjuguées qui entrent dans sa composition. Leur comparaison permet de supposer que les deux fractions ne sont pas coplanaires.

1. Introduction. — La molécule d'acide folique est, comme on sait, composée de trois fragments principaux qui sont : un noyau ptérine substitué (R_1), un noyau d'acide paraaminobenzoïque (R_2) et un résidu d'acide glutamique (R_3).



ACIDE FOLIQUE

On sait également que les fragments R_1 et R_2 sont les sites des transformations chimiques catalysées par l'acide folique en tant que système coenzymatique [1].

Des calculs effectués sur l'aspect électronique du fonctionnement de ce système partent de l'approximation d'après laquelle il existerait un système unique de 28 électrons π, par suite de la conjugaison de R_1, R_2 et du doublet du groupe NH, et R_3 [2].

Cette approximation revient à admettre, faute de données sur la structure secondaire, que les fragments R_1 et R_2 sont coplanaires et donc conjugués.

Nous nous sommes intéressés aux caractéristiques phosphorescentes et paramagnétiques de l'état excité triplet le plus bas des fragments R_1 et R_2 isolés, puis en présence l'un de l'autre, et enfin associés dans l'acide folique, en vue de suppléer, au moins partiellement, à l'absence de données cristallographiques relatives à la structure secondaire de ce complexe.

2. Expérimentation. — 1° *Dérivés étudiés et mise en solution.* — Excepté l'acide paraaminobenzoïque, les dérivés étudiés (ptérine et acide folique) sont très peu solubles dans les solvants usuels. Les concentration optimales des solutions aqueuses et alcooliques préparées et éprouvées en spectroscopie d'absorption sont de l'ordre de 10^{-4} M, mais la détermination précise de

cette concentration est alors impossible faute de densités optiques suffisantes.

Des essais ont été réalisés sur des solutions aqueuses à différents pH (1-11) afin de déterminer les meilleures conditions de formation et d'enregistrement de l'état triplet.

On a finalement retenu pour tous les dérivés des valeurs de pH comprises entre 10 et 11.

2° *Formation et détection de l'état excité triplet : a. phosphorescent :* Les solutions aqueuses et alcooliques sont introduites dans des tubes cylindriques en quartz de 3 mm de diamètre interne, et sont congelées à 77°K (température de l'azote liquide).

C'est dans ces conditions que sont relevés les spectres d'excitation et d'émission de phosphorescence à l'aide d'un spectrophosphorimètre Aminco-Keirs, et que sont enregistrées les durées de vie de l'émission à l'aide d'une Caméra Polaroïd assujettie à un oscilloscope Tektronix;

b. paramagnétique : Dans les mêmes conditions que précédemment, les échantillons sont soumis à la résonance paramagnétique électronique. On les dispose alors dans la cavité optique d'un spectromètre Varian 4502-13, refroidie à 77°K.

L'excitation optique nécessaire au peuplement de l'état triplet paramagnétique s'effectue dans les conditions suivantes : un arc à vapeur de mercure (HBO) de 200 W délivre une émission qui est successivement filtrée et focalisée sur la grille d'entrée de la cavité optique.

Les filtres ont pour but d'éliminer les radiations actives sur le solvant (< 254 mμ) et d'absorber au maximum la composante infrarouge du rayonnement de l'arc. Pour cela, on utilise des filtres chimiques (solution aqueuse d'acide acétique, etc.).

Accessoirement, des filtres optiques permettent de sélectionner une bande passante assez large mais centrée sur la longueur d'onde d'excitation voulue.

3. Résultats. — 1° *Phosphorescence.* — Une étude préalable de la mise en solution des dérivés à étudier et de leurs propriétés émissives nous a conduits à adopter des solutions aqueuses à pH 10-11.

Les résultats obtenus selon la technique précédemment exposée sont les suivants :

Phosphorescence (77°K).	Excitation (mμ).	Émission (mμ).	Durée de vie (s).
1. Acide paraaminobenzoïque...........	310	405, 420	1,8
2. Ptérine............................	270, 370	510	0,8
3. Acide paraaminobenzoïque + ptérine...	270, 310, 370	405, 420, 510	0,8 + 1,8
4. Acide folique......................	270, 310, 375	520	0,8

Les difficultés rencontrées dans la détermination des concentrations (de l'ordre de 10^{-4} M) ne nous permettent pas de comparer les intensités d'excitation et d'émission des différents dérivés étudiés.

En outre, la faible solubilité de ces dérivés (excepté l'acide paraaminobenzoïque) ne permet pas de faire varier les concentrations respectives des dérivés dans le mélange 3.

La bande d'excitation du noyau ptérine centrée sur 270 mμ est cinq fois moins intense que la bande centrée sur 370 mμ et est très faible dans nos conditions d'expérience.

2° *Résonance paramagnétique électronique.* — Ces résultats, obtenus sur des solutions et dans des conditions de température identiques à celles utilisées ci-dessus, confirment les résultats donnés par la phosphorescence.

Les transitions à l'origine des signaux caractéristiques de l'état triplet paramagnétique sont des transitions $\Delta m = \pm 2$.

Signaux de l'état triplet paramagnétique.	Valeurs H_{min} (Gs).	Valeurs du paramètre D*.
1. Acide paraaminobenzoïque............	1490	0,104
2. Ptérine............................	1546	0,0798
3. Acide paraaminobenzoïque + ptérine...	1490, 1546	0,104 0,0798
4. Acide folique.......................	1546	0,0798

Comme on peut s'en rendre compte, les signaux des composés 1 et 2 se distribuent différemment dans le champ magnétique (H_{min}). Comme précédemment, on ne retrouve au niveau de l'acide folique que le signal correspondant à l'état triplet de la ptérine. Et enfin, les valeurs de $D^* = (D^2 + 3E^2)^{1/2}$ sont les mêmes pour la ptérine isolée et pour la ptérine au niveau de l'acide folique.

4. Discussion. — On note que les spectres d'excitation des fractions R_1 et R_2 sont parfaitement reconnaissables dans l'acide folique. L'hyperconjugaison éventuelle entre R_1 et R_2 est donc a exclure.

Bien que sélectivement excitable, la fraction R_2 n'émet plus dans l'acide folique, comme en témoignent le spectre centré sur 520 mμ (maximum d'émission de la ptérine R_1), et la durée de vie de l'émission qui est celle de la fraction R_1.

Ce « transfert », inobservable dans un mélange de $R_1 + R_2$ ne peut être le fait d'une structure coplanaire. A moins qu'il ne dissimule la formation d'un complexe conjugué dans l'état excité triplet.

Notons à l'encontre de cette hypothèse la valeur du paramètre D*, identique pour la ptérine isolée et dans l'acide folique. L'étude se poursuit sur des dérivés tels que l'acide tétrahydrofolique, l'aminoptérine, etc. et certains de leurs constituants diversement substitués.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) B. et A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Inter-Science, 1963.

(2) A. M. Pérault et B. Pullman, *Biochem. Biophys. Acta*, 44, 1960, p. 251.

(*Institut de Biologie physicochimique,
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence dans les sphérolithes de graphite des fontes de germes hétérogènes contenant l'élément d'inoculation.* Note (*) de MM. **Michel Olette** et **Jean Philibert**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des fontes à graphite sphéroïdal ont été examinées à l'aide du microanalyseur à sonde électronique. Les images obtenues par balayage révèlent dans certains sphérolites la présence de particules ayant pu jouer le rôle de germes : ce sont soit des sulfures, soit des silicates complexes, contenant dans tous les cas l'élément d'inoculation.

Au cours d'essais antérieurs (1), l'examen micrographique et autoradiographique d'alliages Fe-C-Si ayant reçu des additions, en quantité variable, de soufre avait mis en évidence l'influence essentielle de la présence d'un élément superficiellement actif sur le mode de croissance des particules de graphite primaire. Les constatations suivantes avaient été faites (1) :

1° présence de nodules et de sphérolithes dans le cas de fontes pratiquement exemptes ou au contraire quasi saturées en un élément superficiellement actif;

2° formation de lamelles dans le cas où la fonte possède une teneur moyenne en ce même élément, qui, adsorbé préférentiellement sur certains plans, gêne la croissance de la particule de graphite perpendiculairement à ce plan.

L'étude autoradiographique d'alliages Fe-C-Si inoculés avec du cérium activé avait montré (1) qu'environ le tiers des sphérolithes formés contenait du cérium. Ceci avait conduit à penser à la nécessité de la présence d'un germe de structure particulière pour obtenir la structure rayonnante, caractéristique des sphérolithes.

Il nous a paru intéressant de chercher à mettre en évidence ces germes par une autre méthode et de préciser leur composition.

Des analyses par balayage ont été effectuées à l'aide du microanalyseur à sonde électronique.

Dans les conditions pratiques d'excitation des raies X des éléments à analyser, la pénétration utile des électrons dans le graphite est de l'ordre de 5 à 8 μ. Par conséquent une épaisseur appréciable devant le demi-diamètre moyen des sphérolithes (15 à 20 μ) est ainsi explorée, ce qui accroît les chances de mettre en évidence un germe éventuel. Soulignons que les images ainsi obtenues permettent de faire avec certitude la distinction entre la présence de germes ou l'existence d'une répartition uniforme de certains éléments, ce que ne permettait pas, avec autant de netteté, la méthode autoradiographique.

Cependant, pour aboutir à une interprétation fondée, un nombre important d'images est nécessaire, car la simple mise en évidence d'une particule à l'intérieur d'un sphérolithe n'apporte évidemment pas la preuve de l'existence de germes.

Nos essais ont porté d'une part sur les échantillons de fontes synthétiques déjà examinés par d'autres méthodes [1], d'autre part sur des fontes industrielles de diverses origines.

La figure 1 met en évidence la présence de trois particules de sulfure de cérium dans un nodule de graphite qui semble résulter de la croissance simultanée de plusieurs sphérolithes. Il s'agit d'un échantillon d'une fonte synthétique (4,15 % C; 2,0 % Si; 0,02 % S) ayant reçu une addition de 0,3 % cérium.

On note que les germes contiennent l'élément d'inoculation.

Cette observation est confirmée par l'examen de fontes industrielles, comme le montrent les figures 2 et 3. Les clichés obtenus par balayage respectivement avec les raies d'émission du magnésium, du silicium, du calcium et du fer sur un échantillon d'une fonte industrielle (3,44 % C; 2,35 % Si; 0,004 % S; 0,2 % Mn) inoculée au silicocalcium, sont présentés sur la figure 2. Ces images mettent en évidence des particules contenant essentiellement du silicium, du calcium et des traces de magnésium. Leur dimension trop faible interdit toute analyse quantitative mais la fluorescence provoquée par l'impact du faisceau électronique montre qu'il s'agit d'oxydes.

Dans une autre fonte industrielle [2] (*fig.* 3) des particules plus complexes ont été mises en évidence par la présence de magnésium, d'aluminium, de silicium et de fer. La cathodoluminescence montre là encore qu'il s'agit d'oxydes et permet de distinguer dans chaque particule trois constituants principaux : l'un, riche en alumine, contient du fer; l'autre, riche en magnésium, contient silicium et fer, et le troisième, riche en silicium, contient magnésium, aluminium et fer. Les particules observées sont des agrégats de ces trois constituants, la dimension de chacun d'eux ne dépasse pas le micron.

Explication des Planches.

Planche I.

Fig. 1. — Alliage Fe-C-Si-S inoculé au cérium.

Fig. 2. — Fonte industrielle inoculée au silicocalcium.

Planche II.

Fig. 3. — Fonte industrielle inoculée avec un alliage nickel-magnésium.

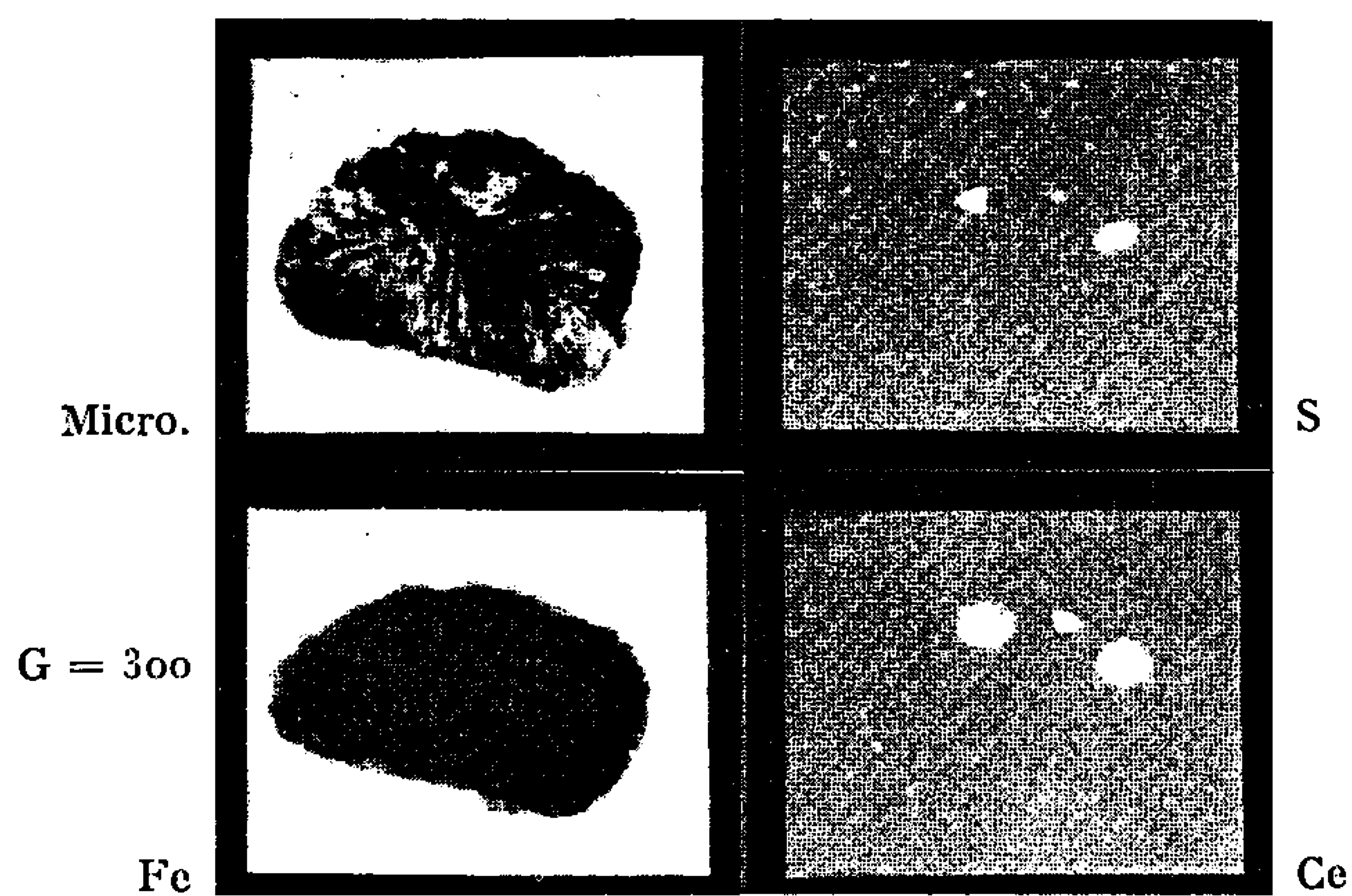


Fig. 1.

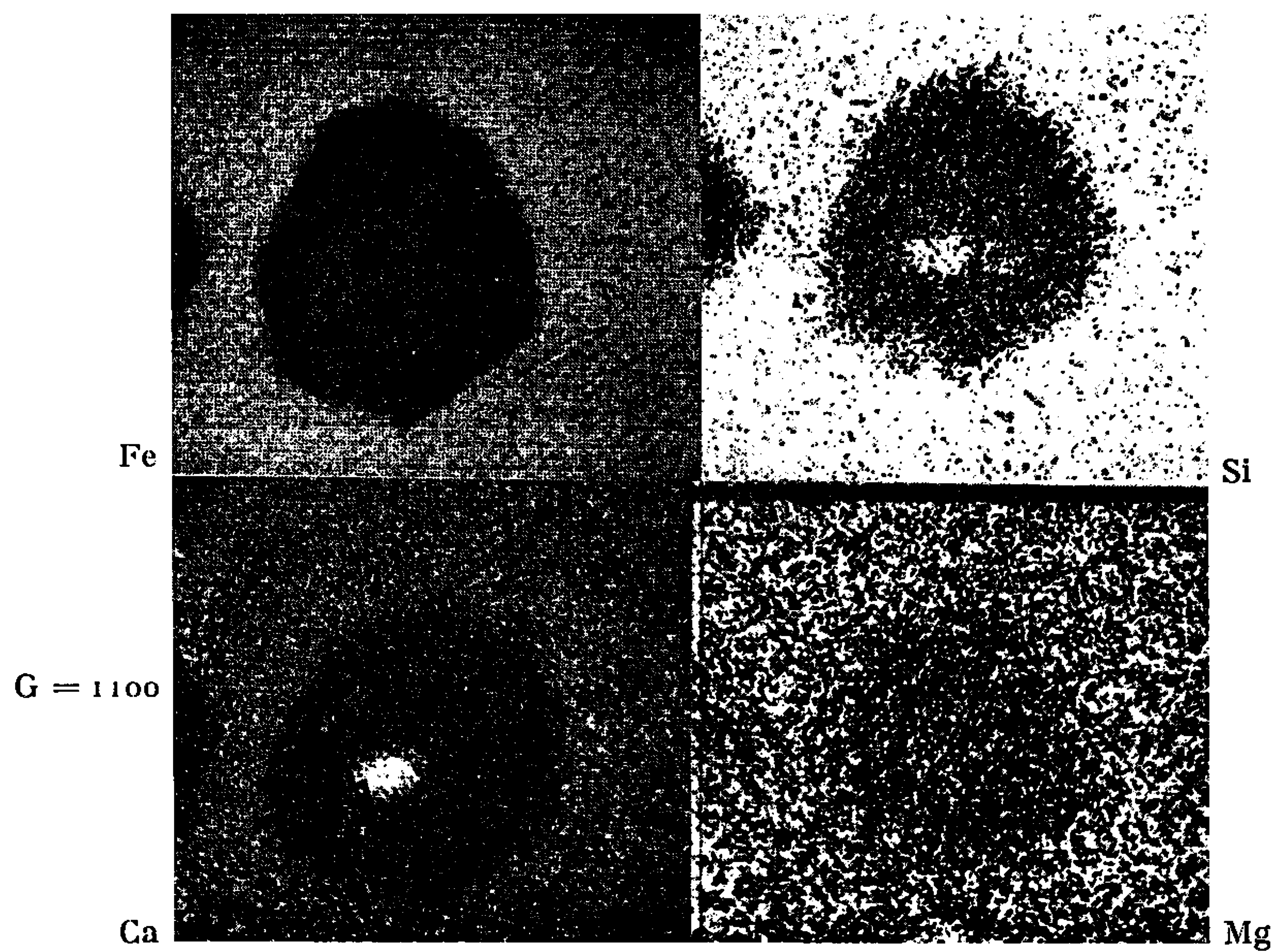


Fig. 2.

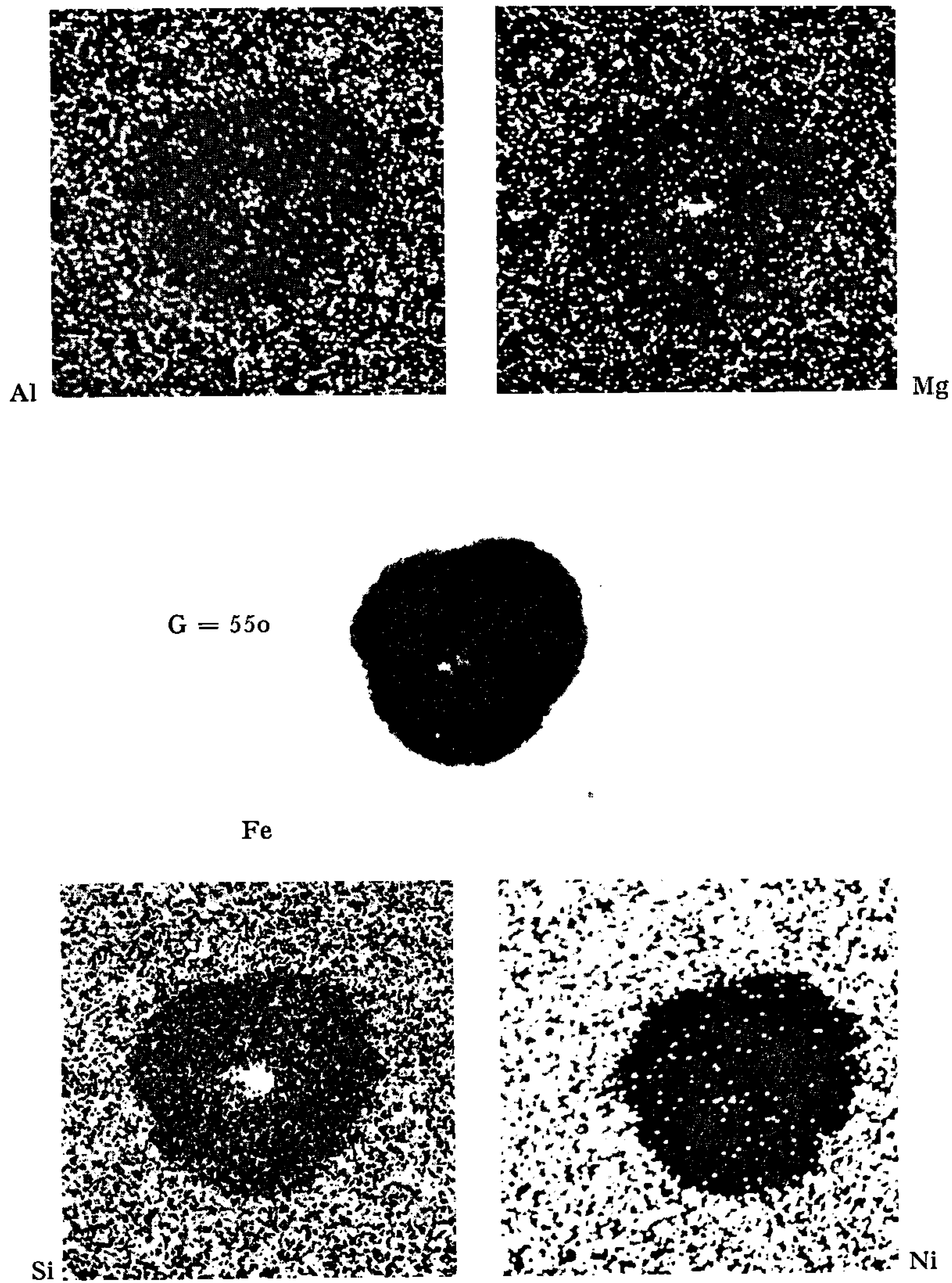


Fig. 3.

L'ensemble des images obtenues infirme le mécanisme proposé par M. Hillert et Y. Lindblom [3] qui prévoyait une répartition uniforme de l'élément d'inoculation dans les sphérolithes.

Ces résultats confirment, par contre, l'hypothèse, déjà formulée par A. Portevin [4], suivant laquelle la présence de germes à structure cristallographique particulière est essentielle à la formation des sphérolithes.

La présence de germes dans les sphérolithes de graphite a également été mise en évidence à l'aide de la microsonde par A. P. von Rosenstiel, H. Bakkerus [5] et H. Zeedijk [6] dans divers échantillons de fontes inoculées au magnésium. Ils ont pu isoler certains de ces germes et ont trouvé des composés fibreux du type chrysotile [6].

Nos résultats montrent que, vraisemblablement, divers composés sont capables de jouer le rôle de germes : silicates complexes à base de silicate de chaux (*fig.* 2) ou de silicate de magnésie (*fig.* 3) ou bien sulfures tels que le sulfure de cérium (*fig.* 1).

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) M. Olette, A. Kohn et P. Kozakevitch, *Contribution à l'étude du mécanisme de formation du graphite primaire dans les fontes* (37e *Congrès de Fonderie*, Metz, 1er-4 juin 1964); *Fonderie*, n° 229, mars 1965, p. 87-99; *Publication I.R.S.I.D.*, série A, n° 367, avril 1965, 13 pages.

(2) Cet échantillon nous a été communiqué par A. P. von Rosenstiel, T. N. O. Delft, Pays-Bas.

(3) M. Hillert et Y. Lindblom, *Iron and Steel Inst.*, 176 n° 4, 1954, p. 388-390.

(4) A. Portevin, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1954, p. 192-212.

(5) A. P. von Rosenstiel et H. Bakkerus, *Giesserei*, 16, n° 3, 1964, p. 8.

(6) H. Zeedijk, H. Bakkerus et A. P. von Rosenstiel, *Congrès de la Deutsche Gesellschaft für Metallkunde*, Salzburg, juin 1965.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *rue du Président Roosevelt,*
Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude spectroscopique infrarouge du composé d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique.* Note (*) de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

Identification des sites responsables de l'interaction entre la polyvinylpyrrolidone et l'acide polyacrylique, dans la formation de leur composé d'addition.

Nous avons constaté antérieurement [1] que la formation du composé d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique, à partir de ses constituants, est favorisée par la rétrogradation de la dissociation du polyacide. La présence du groupe carboxylique non ionisé (COOH) semble ainsi jouer un rôle important dans cette formation. Ce fait permet de prévoir une association des deux polymères s'effectuant, par liaison hydrogène, entre ce même groupe du polyacide (donneur de proton), et le groupe carbonyle de la polyvinylpyrrolidone, lui étant accepteur de proton. Cette association entre les motifs des deux polymères est schématisée sur la figure 1.

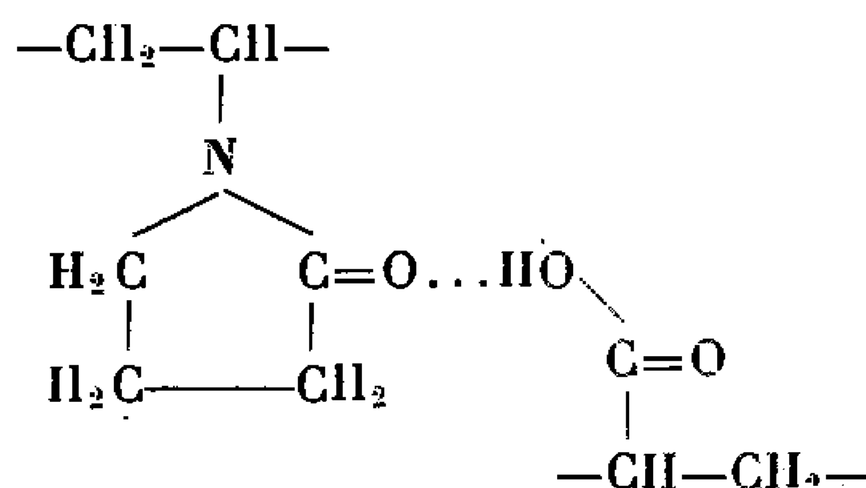


Fig. 1. — Schéma du pontage entre la polyvinylpyrrolidone et l'acide polyacrylique.

Pour vérifier ce mode d'interaction, nous avons eu recours à la spectroscopie infrarouge.

Le composé d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique a été obtenu sous forme de précipité, en mélangeant des solutions aqueuses très concentrées de ses constituants [2]. De l'analyse élémentaire du composé d'addition, on a déduit sa composition qui est, en première approximation, un motif de vinylpyrrolidone pour un motif d'acide acrylique. Nous avons enregistré les spectres infrarouges pour les trois polymères (le composé d'addition et ses deux constituants), à l'état solide, dans du bromure de potassium, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer (modèle n° 21) à double faisceau, muni d'un prisme de chlorure de sodium. L'interprétation du spectre du composé d'addition est basée sur sa comparaison avec les spectres de la polyvinylpyrrolidone et de l'acide polyacrylique, en particulier, dans la région de 4 000-1538 cm^{-1} (2,5-6,5 μ), comportant les bandes caractéristiques principales de ces polymères. Ces spectres sont reproduits sur la figure 2.

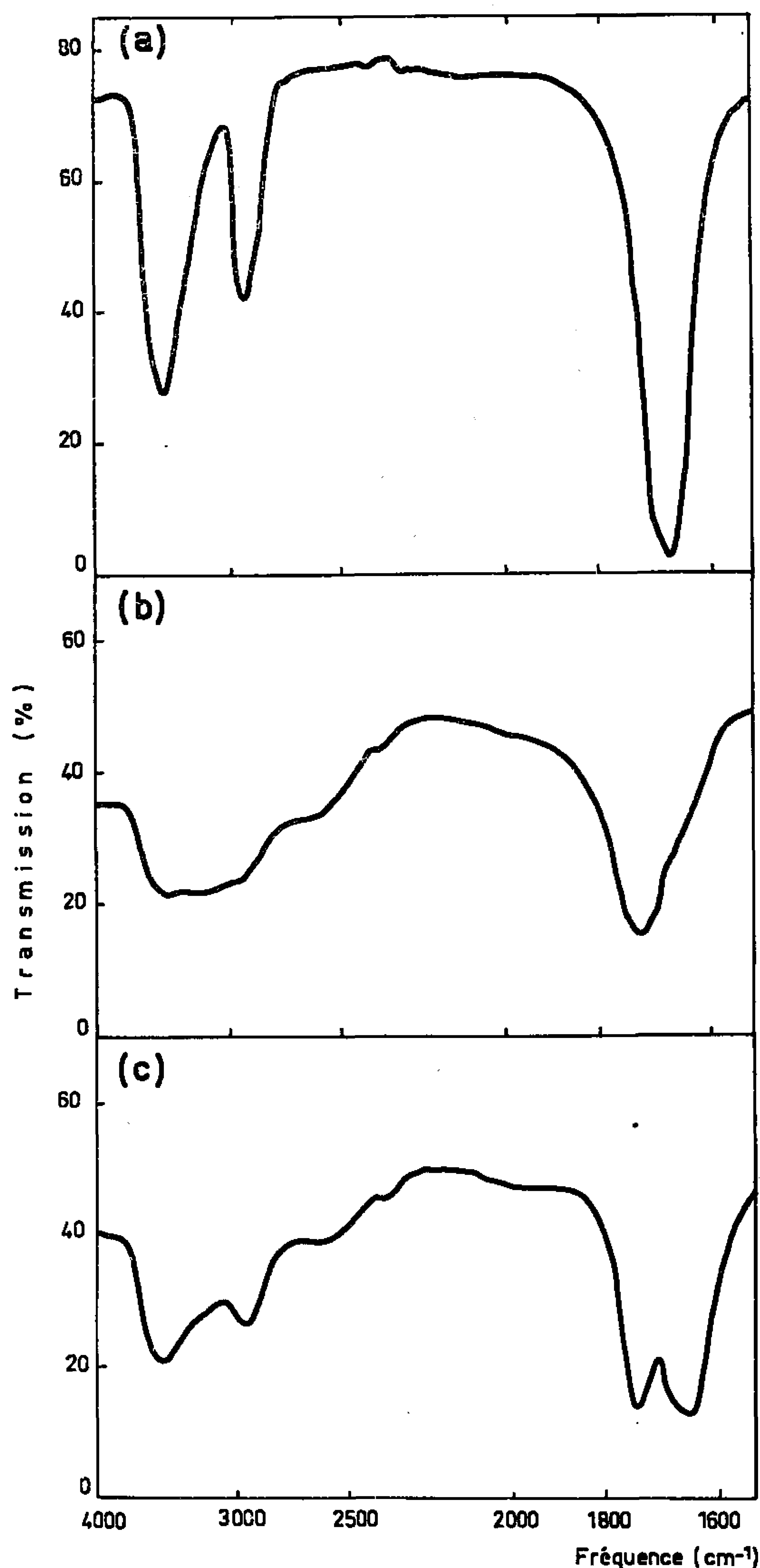


Fig. 2. — Spectres infrarouges de :
(*a*) polyvinylpyrrolidone; (*b*) acide polyacrylique;
(*c*) composé d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique.

Polyvinylpyrrolidone. — Le spectre (*fig.* 2 *a*) est enregistré pour un échantillon de polyvinylpyrrolidone non fractionné, de masse moléculaire viscosimétrique : $M_v = 15\,400$. On observe dans la première région du spectre, une bande vers 3 425 cm^{-1}, dont la signification n'est pas bien connue. Certains auteurs ([3]) l'attribuent à l'eau liée par le polymère.

Nous avons pu constater que cette bande persiste dans le spectre d'un échantillon de polyvinylpyrrolidone fractionné dans un mélange eau-acétone, soigneusement lavé à l'acétone et à l'éther, et séché sous vide, dans un dessiccateur, à la température ambiante. Une bande analogue est observée pour ce même échantillon chauffé à 130°C. Il est permis de supposer que la polyvinylpyrrolidone, qui est facilement oxydable, a subi au cours des opérations, une oxydation avec formation éventuelle de groupes hydroxyle qui sont à l'origine de cette bande. La bande contigüe, à 2 924 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence du groupe CH; vers 1672 cm^{-1}, on relève une bande de forte intensité du groupe carbonyle.

Acide polyacrylique. — Le spectre (*fig.* 2 *b*) concerne un échantillon d'acide polyacrylique non fractionné, de masse moléculaire viscosim. $M_v = 25\,000$. On observe entre 3 774 et 2 740 cm^{-1}, une bande au contour élargi où se dessinent à peine deux maximums vers 3 425 et 2 959 cm^{-1}.

La position même de cette bande et son élargissement particulier témoignent, par analogie avec les bandes observées pour des acides organiques ([4]), d'une forte liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle et carbonyle des fonctions carboxyliques avoisinantes (*fig.* 3) :

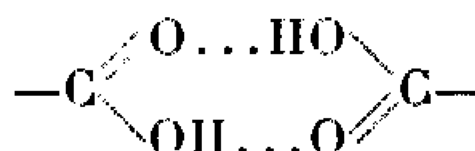


Fig. 3. — Schéma de liaisons hydrogène entre les fonctions carboxyliques de l'acide polyacrylique.

Ajoutons que la fonction carboxylique, elle-même, se manifeste par une bande caractéristique de faible intensité vers 2 597 cm^{-1}; les vibrations de valence de son groupe carbonyle se situent vers 1718 cm^{-1} (bande large d'intensité assez importante).

Composé d'addition polyvinylpyrrolidone-acide polyacrylique. — Le spectre (*fig.* 2 *c*) de ce composé se trouve modifié par rapport aux spectres de ses constituants. En particulier, dans la région des fréquences=CO, on observe une fusion des bandes correspondantes des deux constituants, chacune des bandes ayant conservé son maximum distinct, mais déplacé. Le premier maximum (1733 cm^{-1}) est attribué au groupe carbonyle de l'acide polyacrylique (1718 cm^{-1}) déplacé de 15 cm^{-1} vers les fréquences supérieures. Ce déplacement peut témoigner de la rupture de liaisons hydrogène entre hydroxyle et carbonyle des fonctions carboxyliques du polyacide. Le maximum vers 1639 cm^{-1} est celui du groupe=CO de la polyvinylpyrrolidone (1672 cm^{-1}) déplacé de 33 cm^{-1} vers les fréquences inférieures. Cette modification de position de la bande ν(CO) de la polyvinylpyrrolidone met en évidence la formation de ponts hydrogène entre ce groupe et l'hydroxyle libre de l'acide polyacrylique. La bande observée dans la région 3 774-2 740 cm^{-1} sur le spectre du composé d'addition, est diffi-

cile à interpréter avec certitude. Elle suggère cependant, une superposition des bandes d'absorption des deux constituants, la bande de l'acide polyacrylique masquant partiellement le spectre correspondant de la polyvinylpyrrolidone. On retrouve encore dans le spectre du composé d'addition, une bande vers 2 597 cm^{-1} qui est propre à la fonction carboxylique de l'acide polyacrylique, cette bande n'apparaissant pas dans le spectre de la polyvinylpyrrolidone.

En résumé, on retrouve dans la région spectrale considérée du composé d'addition, l'ensemble des bandes de ses constituants. Les perturbations des vibrations ν(CO) observées dans ce spectre, témoignent de l'existence de ponts hydrogène (=CO...HOOC—) entre des carbonyles de la polyvinylpyrrolidone et des hydroxyles de l'acide polyacrylique; ces derniers semblent avoir été préalablement libérés de leur participation dans les interactions entre fonctions carboxyliques. Il est normal de penser que ces ponts hydrogène assurent la cohésion des deux chaînes polymères dans le composé d'addition.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) A. Dobry et F. Boyer-Kawenoki, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 57, 1948, p. 280; *Science et Technique*, 4, 1948, p. 552.
(2) F. Boyer-Kawenoki, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 203.
(3) G. Oster et E. Immergut, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1392.
(4) L. G. Bellamy, *The Infra-red Spectra of complex molecules*, 1960, p. 161-175.

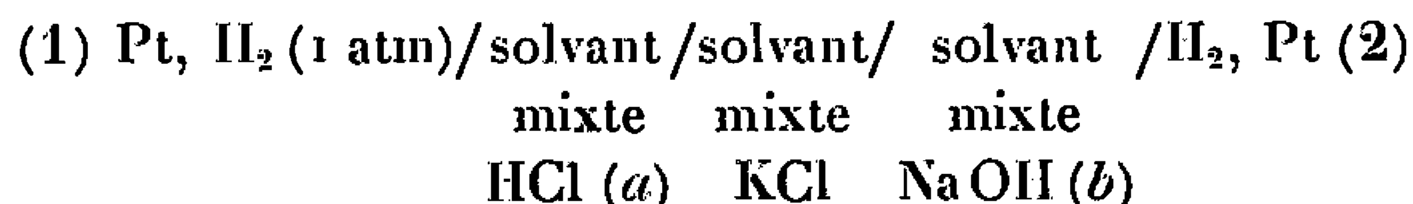
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique, 1, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Produit d'autoprotolyse des mélanges d'eau et d'éthanolamine.* Note (*) de M. **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mélanges d'eau et d'éthanolamine présentent un produit ionique apparent élevé qui passe par un maximum de 10^{-4} au voisinage de 40 % de solvant organique.

Les mélanges d'eau et d'éthanolamine ainsi que les mélanges eau-éthylènediamine constituent des solvants fréquemment utilisés dans les études physicochimiques sur les fonctions d'acidité [(1), (2)]. Pour pouvoir interpréter les résultats précédemment obtenus, nous avons été amené à nous intéresser à la composition de ces milieux et, pour cela, à définir et mesurer un produit ionique apparent. Soit un mélange déterminé considéré comme solvant : les proportions d'eau et d'amine y sont invariables et la loi d'action de masse impose $(RNH_3^+).(OH^-) = k_s$. La quantité k_s, liant les activités des deux ions principaux du solvant mixte, joue le même rôle que le produit ionique dans un solvant simple; son écriture, sous cette forme, revient à poser égales à 1 les activités (H_2O) et (RNH_2) et signifie qu'on a pris pour état de référence l'état dans lequel ces deux constituants figurent dans le solvant mixte pur.

Méthode de mesure. — Pour déterminer la constante k_s nous avons utilisé une pile du type



(1) Pt, H_2 (1 atm)/solvant mixte HCl (*a*)/solvant mixte KCl/ solvant mixte NaOH (*b*) /H_2, Pt (2)

avec un montage comportant une troisième électrode (au calomel) plongeant dans le liquide de jonction afin de constituer un repère destiné à situer les potentiels des deux électrodes à hydrogène. Celles-ci fonctionnent en indicatrices du proton solvaté et donc permettent le titrage des ions RNH_3^+. Par suite de l'équilibre entre H_3O^+, RNH_3^+ et le solvant leur potentiel peut être mis sous la forme

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{F} \text{Log}(RNH_3^+)$$

et nous avons vérifié dans chaque milieu que la pente correspond bien à un fonctionnement réversible de l'électrode. En posant

$$\gamma_{RNH_3^+} = \gamma_+, \qquad \gamma_{OH^-} = \gamma_- \qquad \text{et} \qquad P = \frac{k_s}{\gamma_+\gamma_-},$$

le calcul montre qu'en milieu acide (*a*) et alcalin (*b*), on a

$$(RNH_3^+)_a = a\gamma_+ \frac{1+\alpha}{2}, \qquad (RNH_3^+)_b = \frac{P}{b}\gamma_+ \frac{2}{1+\alpha},$$

avec

$$\alpha = \left(1 + \frac{4P}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

On effectue la mesure avec une même concentration : $a = b = c$ en acide et en base forte, la force électromotrice de la pile vaut donc

$$E = \frac{2,3\,RT}{F}\left(-\log P - 2\log c + 2\log\frac{1+\alpha}{2}\right) = \frac{2,3\,RT}{F}\log\frac{1+\alpha}{\alpha-1}$$

et sa mesure permet d'obtenir α puis $-\log P$.

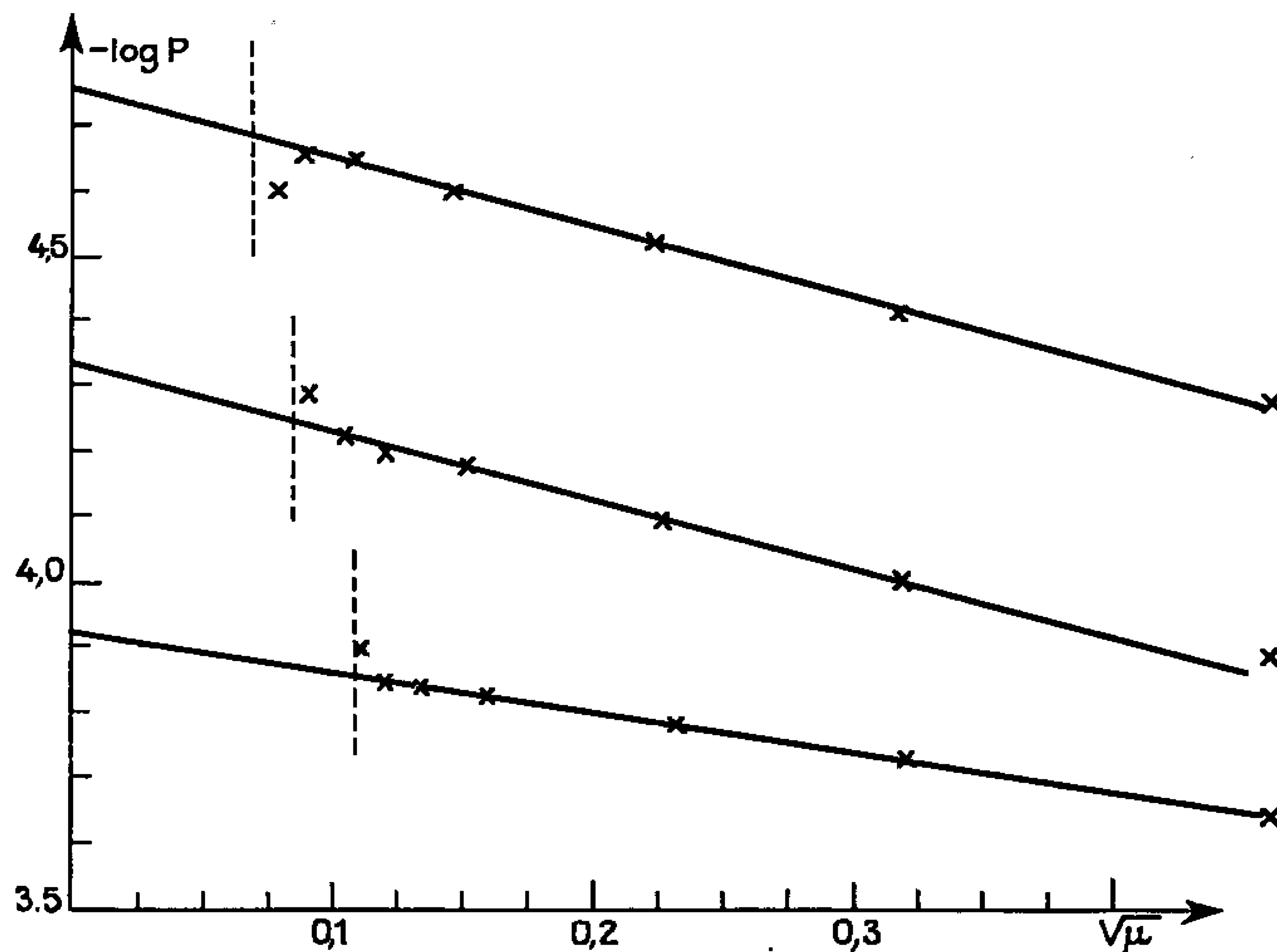


Fig. 1. — Milieux à 40 %, 60 % et 80 % d'éthanolamine.
En pointillé, $\sqrt{\mu}$ dans chaque solvant pur.

Nous avons effectué deux types de mesures : la première série, effectuée à force ionique constante par addition d'un même excès de chlorure de lithium dans les deux compartiments de mesure, conduit à des valeurs de $-\log P$ indépendantes de la concentration c des réactifs introduits et variant seulement avec la force ionique. On obtient ainsi le produit ionique apparent à une force ionique donnée et l'on constate que ce dernier paramètre a une influence très importante sur la valeur numérique du résultat obtenu. Une deuxième série de mesures effectuée en l'absence de chlorure de lithium permet de suivre les variations de $-\log P$ avec la force ionique, calculée par $\mu = c(1+\alpha)/2$. Ces mesures permettent de retrouver les résultats précédemment obtenus aux valeurs élevées de la force ionique et de les compléter dans les milieux où elle est faible. Les potentiels des électrodes 1 et 2 par rapport à l'électrode repère varient symétriquement pendant la première série de mesures et non pendant la seconde, ce qui indique une variation des potentiels de jonction vis-à-vis de ce repère.

Résultats. — Par définition :

$$-\log P = pk_s + \log \gamma_+ \gamma_-.$$

Nous avons tenté une extrapolation du type Debye-Hückel (*fig.* 1) et constaté qu'on obtient ainsi des points alignés permettant l'extrapolation de pk_s à force ionique nulle. Les valeurs ainsi obtenues, à la température constante de 20°C, sont résumées dans le tableau suivant où la composition du solvant mixte est indiquée par le pourcentage en masse d'éthanolamine.

% RNH_2..........	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
pk_s...............	4,20	4,03	3,96	3,93	4,13	4,34	4,52	4,76	4,96	5,14

L'incertitude sur les valeurs de pk_s, ainsi obtenues, est inférieure à 0,05 et, en général, de l'ordre de 0,02. La précision n'est pas limitée par la nature des électrodes dont le fonctionnement est tout à fait satisfaisant mais par la nature même de la mesure : les produits ioniques à mesurer sont élevés, le domaine d'acidité utilisable est donc peu étendu et les forces électromotrices à mesurer vont de quelques millivolts à environ 0,1 V. On remarquera sur la figure 1 que les solvants mixtes purs présentent une force ionique non négligeable, les $\log \gamma$ n'y sont pas nuls contrairement à ce qui se produit avec les solvants usuels. Grall [3] et Saint-Paul [4] ont récemment essayé d'estimer les valeurs de ce produit ionique.

Interprétation. — L'ensemble des résultats précédents et le maximum expérimental du produit ionique s'interprètent convenablement en faisant intervenir la solvatation par l'eau des ions formés, soit



$$RNH_2 + (n+1)\,H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^- \quad \text{(solv.)}.$$

Dans cette hypothèse, le calcul des coefficients de distribution des diverses particules conduit, en confondant, pour les deux solvants, activité et fraction molaire (N_{RNH_2} et N_{H_2O}), à

$$pk_s = pK_s^E - \log\frac{1000}{18} - pK_a^{RNH_3^+} - \log N_{RNH_2} - (n+1)\log N_{H_2O} + \log d_+ d_-,$$

où

pK_s^E est le produit ionique de l'eau;

$pK_a^{RNH_3^+}$ la constante d'acidité de l'ion en milieu aqueux;

d_+ et d_- les coefficients de distribution des ions (qu'on prendra d'ailleurs égaux à 1 en première approximation).

Le diagramme correspondant (*fig.* 2) possède une partie linéaire importante dont la pente conduit à une valeur de n comprise entre 6 et 7 et dont l'ordonnée à l'origine permet de retrouver avec une bonne précision la constante d'acidité de l'ion éthanolammonium. Le non-alignement des derniers points peut s'expliquer sans faire intervenir d_+ et d_- car, dans les mélanges correspondants, la fraction molaire de l'eau est tombée à une valeur trop faible pour qu'une telle solvatation puisse être assurée. Pour

contrôler ce résultat, nous avons effectué un calcul analogue dans un milieu équivalent en utilisant le produit ionique apparent dans les mélanges eau-acide acétique ([5]). De la même façon, un schéma réactionnel du type :



$$\text{AcOH} + (n+1)\,\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AcO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad (\text{solv.})$$

conduit à l'expression

$$pk_s = \text{p}K_a^{\text{AcOH}} - \log\frac{1000}{18} - \log N_{\text{AcOH}} - (n+1)\log N_{\text{H}_2\text{O}} + \log d_+ d_-$$

et, comme précédemment (*fig.* 2), on obtient un diagramme linéaire de 5 à 60 % de solvant organique dont la pente donne $n = 3$ et l'ordonnée

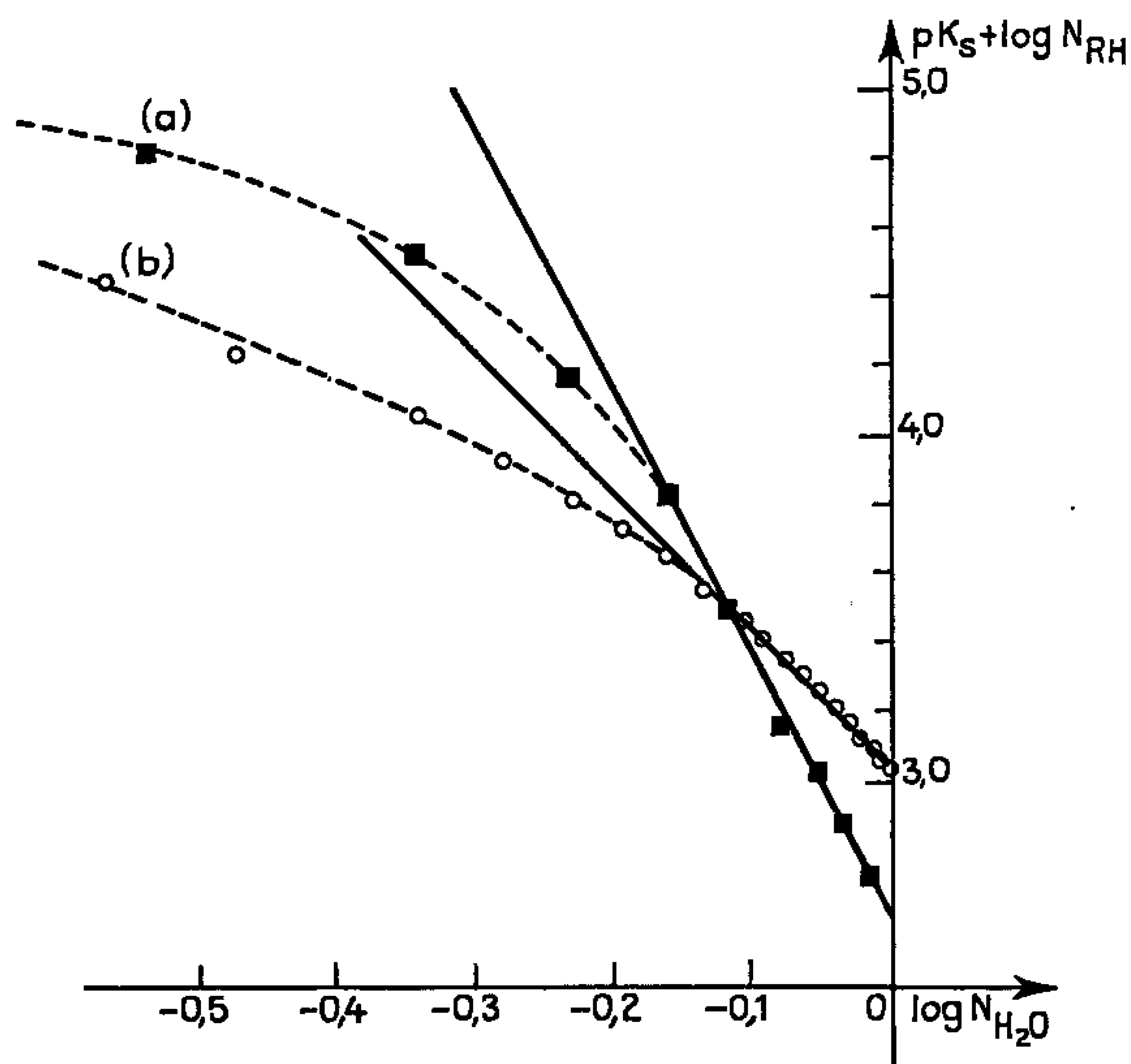


Fig. 2.

(*a*) Solvant RH : éthanolamine;
(*b*) » » : acide acétique.

à l'origine : $\text{p}K_a^{\text{AcOH}} = 4{,}76$, valeur satisfaisante pour une extrapolation à partir de milieux très riches en solvant organique. La linéarité constatée justifie le fait d'avoir négligé les coefficients de distribution des ions, ce qui prouve que l'effet de constante diélectrique peut être négligé dans la plupart des milieux considérés devant l'effet de solvatation qui fait intervenir fortement les variations d'activité de l'eau.

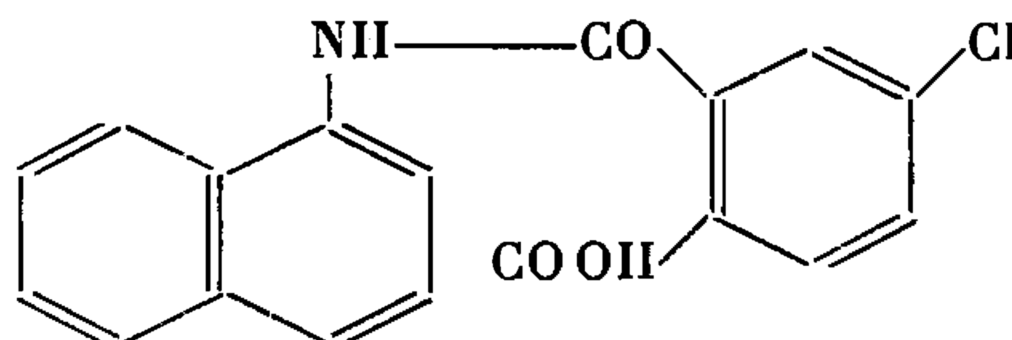
(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 784.
([2]) F. Masure, R. Schaal et P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1143.
([3]) M. Grall, *Thèse*, Paris, 1964.
([4]) P. Saint-Paul, *Thèse*, Paris, 1966.
([5]) S. Kilpi, *Z. Phys. Chem.*, A, 177, 1936, p. 116.

(*Laboratoire de Chimie IV, E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Application de la méthode d'addition symbolique : structure cristalline de l'acide α-naphtyl-4-chlorophtalamique.* Note (*) de M. **Jean-Paul Mornon**, présentée par M. Jean Wyart.

Cette détermination de structure cristalline a été entreprise en même temps que celle de plusieurs autres acides arylphtalamiques dans le cadre de l'étude de la perturbation du géotropisme des racines végétales induite par ces composés. L'acide α-naphtyl-4-chlorophtalamique de formule



est l'un des termes les plus actifs de cette série. Il cristallise en très fines aiguilles incolores texturées en faisceaux. Les paramètres de la maille ont pour valeurs : $a = 13,60 \pm 0,03$ Å; $b = 4,80 \pm 0,015$ Å; $c = 25,20 \pm 0,05$ Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 115 \pm 0,3^\circ$; $V = 1490$ Å^3; $D_c = 1,45$ g.cm^{-3}; $z = 4$. Un grand nombre d'extinctions attendues pour la symétrie $P\,2_1/c$ de la maille ont une intensité faible mais non nulle, laissant ainsi supposer une symétrie réelle différente pour ce cristal. Les équateurs $0kl$, $hk0$, $h0l$ et les strates $h1l$, $h2l$, $h3l$, $h4l$, $1kl$, $hk1$ ont été enregistrés par la technique habituelle de Weissenberg intégrée et non intégrée.

2 900 réflexions dont 650 nulles ont pu être mesurées aux nœuds non éteints du réseau normal $P\,2_1/c$, 155 réflexions correspondant aux nœuds éteints de ce même réseau ont une intensité mesurable.

Structure approchée de symétrie $P\,2_1/c$. — Après une tentative infructueuse de résoudre cette structure par les méthodes classiques de Patterson et d'essais-erreurs, nous avons entrepris son étude par application de la méthode d'addition symbolique [1].

Les réflexions mises à l'échelle absolue au moyen d'une courbe $K(s)$, ont permis le calcul des facteurs de structure normalisés $|E_h|$ $\left(E_h^2 = F_h^2/\varepsilon \sum_{j=1}^{N} f_{jh}^2;\right.$ pour $P\,2_1/c$, $\varepsilon = 1$ sauf pour $h01$ et $0k0$ où sa valeur est $\left.2\right)$. Pour cette structure nous avons la distribution observée : $|E| > 3$: 0,6 %; $|E| > 2$: 5,5 %; $|E| > 1$: 31,5 % (théoriquement 0,3, 5 et 32 % pour une distribution atomique uniforme dans une maille centrosymétrique.) Cette statistique porte sur l'ensemble des réflexions. $\langle |E| \rangle$: 0,770; $\langle |E^2 - 1| \rangle$: 0,966; $\langle |E|^2 \rangle$: 0,995 contre respectivement 0,798, 0,968 et 1,000 pour une structure centrée (statistique restreinte à $h0l$).

Les signes des réflexions de $|E|$ élevé ont été obtenus directement à partir des formules

$$\sum_2 s\mathrm{E}_h \sim s\sum_k \mathrm{E}_k\,\mathrm{E}_{h-k},$$

$$\mathcal{P}_+(\mathrm{E}_h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{th}\,\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{\frac{3}{2}}}\,|\mathrm{E}_h|\sum_k \mathrm{E}_k\,\mathrm{E}_{h-k}\left(\sigma_n = \sum_i \mathrm{Z}_i^n\right),$$

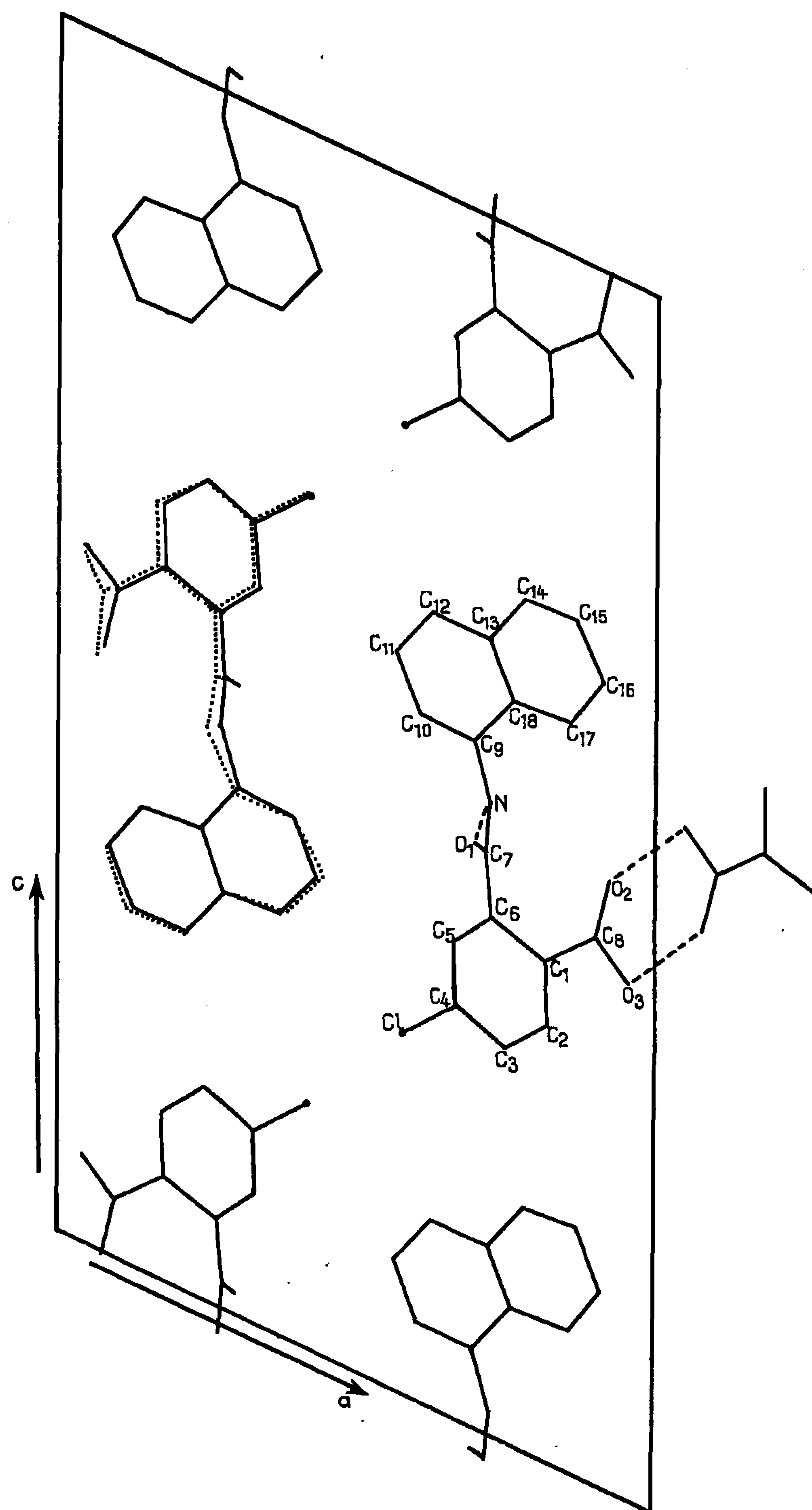
avec la séquence de départ :

	Signe.	h, k, l,	|E|.
Choix de l'origine.	+	2 1 1	4,55
	—	2 1 2	3,50
	—	$\bar{3}$ 3 14	2,42
a		$\bar{2}$ 0 4	2,46
b		4 2 3	3,00
c		$\bar{6}$ 3 4	2,70

Dans un premier temps 202 réflexions $|E| \geqq 1{,}9$ donnant 1400 relations indépendantes fournirent le signe de 185 $|E|$, quantité rapidement portée à 389 signes pour $|E| \geqq 1{,}5$ avec l'emploi de 6 800 relations indépendantes impliquant 417 réflexions. Les sections de Fourier effectuées avec ces 389 E firent clairement apparaître les 23 atomes du squelette moléculaire. Après 3 cycles d'affinement sur I. B. M. 704 avec le programme de Busing et Lévy utilisant les facteurs thermiques B isotropes le coefficient R atteint 20 % pour l'ensemble des réflexions et 17 % pour la strate *h0l*. Il a été observé que 2 % des signes précédemment calculés étaient faux. A ce stade les séries différences *h0l* et *0kl* indiquent la plupart des atomes d'hydrogène ainsi qu'une densité électronique élevée pouvant correspondre à la position méta du chlore. Les calculs et transformées de Fourier ont été respectivement effectués à la main et au photosommateur.

Coordonnées atomiques (R = 0,20).

	x/a.	y/b.	z/c.		x/a.	y/b.	z/c.
C_1	0,321	—0,530	—0,086	C_{13}	0,221	—0,656	0,156
C_2	0,326	—0,433	—0,137	C_{14}	0,281	—0,834	0,202
C_3	0,251	—0,243	—0,173	C_{15}	0,374	—0,965	0,203
C_4	0,172	—0,146	—0,157	C_{16}	0,414	—0,895	0,161
C_5	0,166	—0,236	—0,107	C_{17}	0,358	—0,715	0,118
C_6	0,239	—0,427	—0,071	C_{18}	0,261	—0,592	0,113
C_7	0,221	—0,539	—0,021	O_1	0,198	—0,785	—0,018
C_8	0,402	—0,723	—0,048	O_2	0,424	—0,757	0,003
C_9	0,197	—0,413	0,066	O_3	0,455	—0,859	—0,074
C_{10}	0,106	—0,288	0,065	N	0,230	—0,345	0,020
C_{11}	0,066	—0,348	0,108	Cl	0,080	0,094	—0,202
C_{12}	0,125	—0,526	0,153				



Projection de la structure selon $\vec{b}$.
La molécule en pointillé indique le résultat des sections $E \geqq 1,5$.

Structure réelle du cristal. — Le mode de synthèse de l'acide α-naphtyl-4-chlorophtalamique laissant supposer la formation simultanée d'acide α-naphtyl-3-chlorophtalamique il est possible qu'il y ait cristallisation

conjointe de ces molécules. Un travail en cours a pour objet de déterminer les interactions de ces deux composés et la structure cristalline résultante.

Les développements de ce travail ainsi qu'une discussion des résultats cristallographiques et biochimiques seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) Travaux de Karle et Karle et coll.

(*Laboratoire des rayons X, I. R. C. H. A.,*
12, *quai Henri IV, Paris,* 4e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage par radioactivation dans les neutrons, du soufre et de quelques éléments présents dans du carbazole purifié par zone fondue.* Note (*) de Mme **Julienne Blouri**, MM. **Thierry Chaudron** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour la détermination des traces de soufre et la recherche de quelques autres éléments dans des échantillons de carbazole purifiés par la méthode de la zone fondue, les auteurs ont étudié l'analyse de ces éléments par radioactivation dans un flux de neutrons thermiques. Ils parviennent à doser des teneurs de l'ordre de quelques parties par million.

Il a été montré que la polymérisation du vinylcarbazole est fortement influencée par la présence de soufre [1]. La réaction peut être inhibée pour une concentration de cet élément supérieure à 100.10^{-6}, ou devenir explosive pour une concentration inférieure à 10.10^{-6} en poids.

Nous avons donc étudié les possibilités de dosage des traces de soufre et de certains éléments (phosphore, cuivre, antimoine, manganèse, chrome, fer, zinc, sodium) dans le carbazole, afin de contrôler la pureté du carbazole de qualité commerciale extrait de goudron de houille et de suivre l'élimination de ses impuretés par zone fondue [2].

La méthode d'analyse par radioactivation dans les neutrons thermiques nous a paru bien adaptée à l'analyse du carbazole et des composés organiques en général. En effet, l'irradiation dans les neutrons thermiques des éléments constitutifs de la molécule (carbone, hydrogène, azote) ne produit aucun radioisotope émetteur de rayons γ qui ait une période supérieure à 10 s. L'isotope de l'oxygène a une période de 29 s. Seul l'azote donne en quantité notable par réaction ${}^{14}_{7}\mathrm{N}\,(n, p)\,{}^{14}_{6}\mathrm{C}^*$, du carbone radioactif dont le rayonnement est seulement un β^- de faible énergie. Ce rayonnement, s'il ne gêne pas l'étude des photons γ émis par les impuretés du carbazole, empêche le dosage du soufre en analyse non destructive.

Nos premiers essais ont porté sur l'identification des isotopes radioactifs créés par irradiation en mesurant au spectromètre γ les énergies des différents photons détectés. En outre, nous avons suivi la décroissance de la radioactivité de l'échantillon pour distinguer les uns des autres les isotopes émettant des photons γ de même énergie. Nous avons pu ainsi doser en analyse non destructive sur des échantillons de 300 à 400 mg de carbazole de provenances diverses, le sodium ($0{,}6.10^{-6}$ à 5.10^{-6}), le cuivre ($0{,}0005.10^{-6}$ à 10^{-6}), l'antimoine ($0{,}003.10^{-6}$ à $0{,}03.10^{-6}$), le manganèse ($0{,}2.10^{-6}$ à $2{,}5.10^{-6}$), le chrome ($0{,}05.10^{-6}$ à $0{,}6.10^{-6}$) et le zinc ($1{,}8.10^{-6}$ à 10.10^{-6}).

Cependant, une telle analyse est longue (15 jours à 1 mois), car pour identifier les différentes périodes, il faut suivre la décroissance de l'activité pendant un temps suffisant. De plus, certains radioisotopes qui ont des

rayonnements γ d'énergies voisines sont difficilement dosables si leurs activités relatives sont très différentes. C'est notamment le cas pour le zinc et le fer. Enfin le soufre et le phosphore dont les radioisotopes n'émettent que des rayons β^- ne peuvent être dosés en analyse non destructive. Il faut remarquer que l'énergie du rayonnement β^- du carbone 14 produit par irradiation de l'azote du carbazole, est pratiquement la même que celle du soufre 35. Cette radioactivité de rayonnement β^- de 0,15 MeV masque complètement celle du soufre 35 et une élimination complète du carbone 14 est indispensable.

En effectuant quelques séparations chimiques des isotopes créés par l'irradiation dans les neutrons thermiques, nous avons dosé actuellement dans le carbazole, neuf éléments et en particulier le soufre.

Après irradiation, l'échantillon de carbazole est décapé par de l'acide acétique pur, puis il est finement broyé. Le dosage du soufre se fait sur une prise d'essai de 50 mg environ et celui des autres éléments sur une seconde prise. La minéralisation est effectuée selon la méthode de Parr ([3]) : On mélange le carbazole avec du nitrate de potassium, du saccharose et du peroxyde de sodium et l'on chauffe l'ensemble en microbombe. Les produits de la réaction sont repris par l'eau et mis en solution avec de l'acide chlorhydrique 6 N; on ajoute du bicarbonate de sodium qui provoque l'élimination du carbone 14 par dégagement de gaz carbonique entraîneur. On filtre la solution pour isoler la très faible quantité de résidu de la combustion. Le poids et l'activité β^- de cet insoluble sont négligeables.

Pour le dosage du soufre, la solution chlorhydrique est concentrée et l'on vérifie au spectromètre γ la présence éventuelle, selon le degré de pureté de l'échantillon, de radioisotopes émetteurs γ qui pourraient être adsorbés sur le sulfate de baryum final. Ces radioisotopes sont séparés par précipitation d'hydroxydes de fer entraîneur. Dans le filtrat on précipite le soufre 35 sous forme de sulfate de baryum. L'activité de ce précipité est mesurée dans un compteur à fenêtre de paroi mince (0,9 mg/cm^2) et à bas bruit de fond. Nous avons ainsi pu doser de façon satisfaisante des concentrations en soufre de 5.10^{-6} à $1.100.10^{-6}$ en poids.

Le phosphore a été entraîné par les hydroxydes de fer. On dissout ceux-ci par l'acide chlorhydrique et l'on précipite, en présence de phosphore entraîneur (PO_4^{---}), un phosphomolybdate d'ammonium qu'on transforme en phosphate ammoniaco-magnésien. On mesure l'activité du rayonnement β^-.

Dans ces conditions on peut doser sur une même prise d'essai de l'ordre de 50 mg de carbazole, le soufre avec une sensibilité de quelques 10^{-6} et le phosphore jusqu'à des concentrations de 10^{-8} après une irradiation de 7 jours à 3.10^{12} n/cm^2.s dans le réflecteur de graphite de EL 3.

L'analyse systématique des autres éléments est effectuée grâce aux séparations chimiques suivantes : dans une première étape on isole les radioisotopes des éléments dont les sulfures précipitent par H_2S en milieu acide

chlorhydrique 4 N-6 N. Le cuivre et l'antimoine sont séparés par électrolyse ([4]), puis on concentre le filtrat des sulfures et l'on précipite le groupe des hydroxydes en milieu oxydant en présence de fer entraîneur puis en milieu réducteur en présence de zirconium entraîneur. Nous séparons ainsi l'ensemble fer, manganèse, zinc et chrome du $^{24}Na^*$ qui reste en solution.

Pour identifier le zinc et le fer avec certitude nous les avons séparés par extraction du fer en milieu chlorhydrique 6 N par la méthylisobutylcétone. Nous avons dosé ainsi dans du carbazole commercial : $0{,}17.10^{-6}$ de cuivre, $0{,}013.10^{-6}$ d'antimoine, $0{,}6.10^{-6}$ de chrome, $2{,}5.10^{-6}$ de manganèse, 20.10^{-6} de fer, $1{,}8.10^{-6}$ de zinc, 5.10^{-6} de sodium.

Nous montrerons à l'aide des analyses actuellement en cours, effectuées sur des échantillons prélevés le long de barreaux de carbazole obtenus par zone fondue, les possibilités d'élimination de ces impuretés, notamment le soufre.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

([1]) H. DAVIDGE, *J. Appl. Chem.*, 9, 1959, p. 241.
([2]) T. CHAUDRON et P. RUMPF, *Chimie analytique*, 47, nº 11, 1965, p. 583.
([3]) *Analytical Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1955.
([4]) M. CUYPERS, *Thèse*, Paris (*Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 509).

(*C. N. R. S. : Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges - Urbain, Vitry - sur - Seine, Val - de - Marne*
et *Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée,*
8, *rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une méthode d'étude des réactions « solide → solide + gaz » provoquées sous vide. Application au contrôle analytique de la dissociation des oxydes.* Note (*) de MM. **Pierre Dugleux** et **Jean-Louis Dorémieux**, transmise par M. Georges Chaudron.

Dans les conditions expérimentales où elle peut commencer à se manifester la dissociation des oxydes est souvent perturbée par la présence d'impuretés; son étude nécessite donc un contrôle analytique rigoureux. Description d'une méthode générale permettant l'enregistrement du volume et l'analyse des gaz dégagés par un solide chauffé sous vide entretenu (10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure) en l'absence de toute influence perturbatrice.

Plusieurs études récemment publiées [1] ont pour but de montrer que certains oxydes métalliques, préparés sous une forme très divisée, commencent à se dissocier sous une pression voisine de 10^{-5} mm de mercure à une température beaucoup plus basse que celle prévue à partir des constantes thermodynamiques. Des considérations théoriques permettent d'interpréter cette constatation mais, étant donnée l'importance des écarts observés, nous estimons qu'une vérification expérimentale rigoureuse est nécessaire. En effet, la mise en évidence de la formation d'une certaine quantité de métal au cours d'un traitement thermique accompagné d'un dégagement gazeux ne prouve pas que ce métal provienne de la dissociation de l'oxyde et que le gaz soit de l'oxygène et ceci pour deux raisons.

D'une part, l'oxyde contient fréquemment des impuretés provenant des produits utilisés pour sa préparation, elles peuvent se décomposer ou réagir avec leur support lorsque la température s'élève. Leur concentration a de fortes chances de ne pas être négligeable lors d'une préparation par voie humide surtout lorsque le produit a une surface spécifique élevée; de même, la décomposition à basse température de composés organiques risque de ne pas être totale ou de fournir des traces de résidus pyrogénés.

D'autre part, la graisse utilisée pour lubrifier rodages et robinets émet des vapeurs réductrices qui, même sous une pression très faible, peuvent avoir une action tangible au cours d'un traitement suffisamment long.

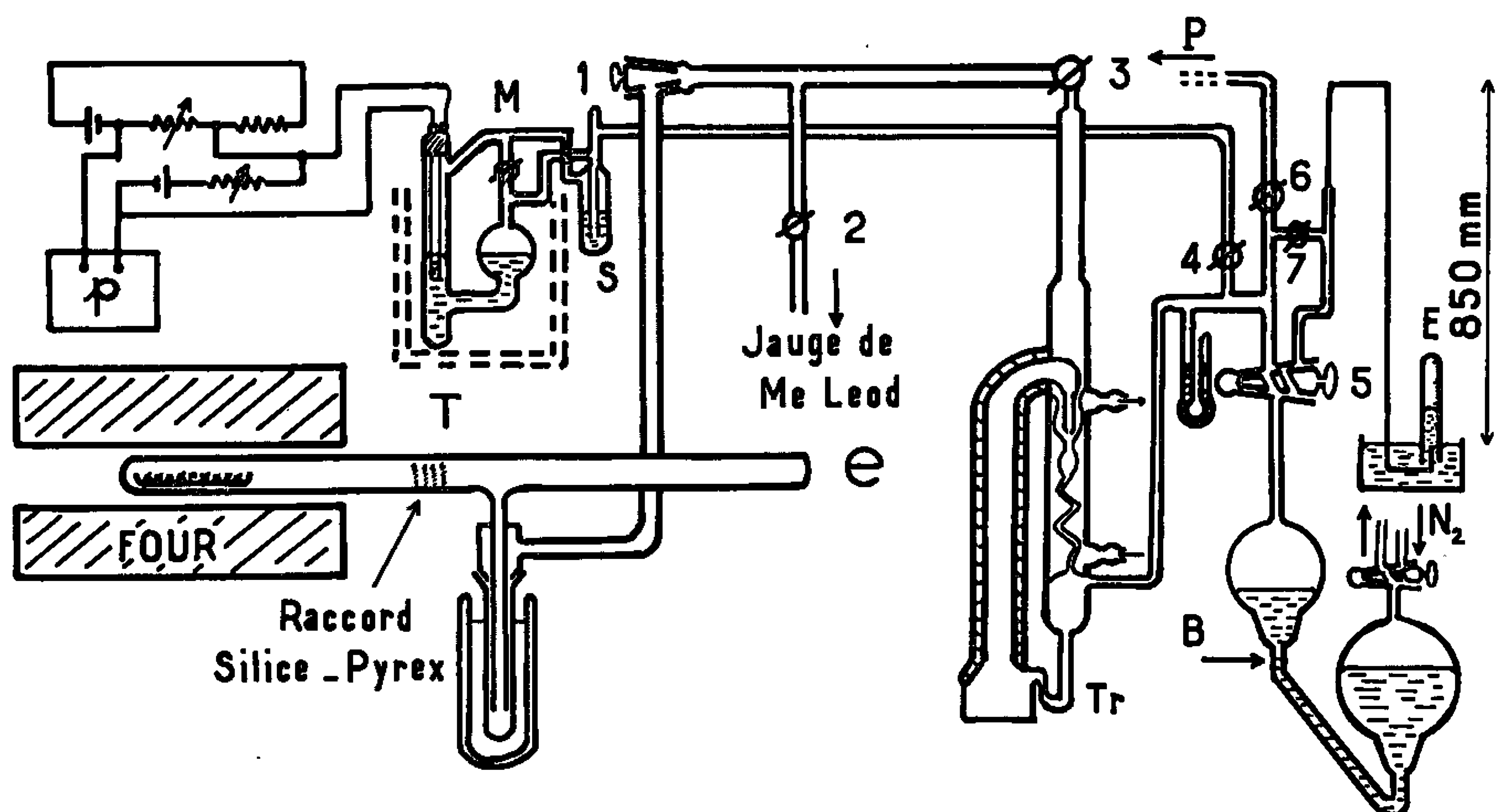
Nous avons vérifié ces faits au cours de deux recherches menées parallèlement :

1° Lors de l'étude des traitements susceptibles de favoriser la réduction électrolytique de l'oxyde magnétique de fer [2], nous avons constaté que le chauffage au-dessus d'une température donnée et sous vide, de l'oxyde Fe_3O_4, provoquait un dégagement gazeux.

2° Des oxydes de nickel NiO de provenances diverses portés, sous pression inférieure à 10^{-4} mm de mercure, à des températures comprises entre 250 et 450°C pendant une durée variant de quelques heures à une semaine, donnaient lieu à la formation de nickel métallique avec une

vitesse qui variait largement en fonction de l'échantillon. La convergence des résultats était remarquable : l'analyse thermogravimétrique (balance Ugine-Eyraud), la diffraction électronique avec chauffage de l'oxyde *in situ* et le traitement thermique en nacelle dans un appareillage en verre confirmaient l'obtention de métal et la perte de poids du produit traité.

Étant donnée l'importance de l'écart qui séparait les valeurs déduites de nos résultats des tensions de dissociation théoriques, nous avons mis au point un appareil qui permet le contrôle analytique rigoureux de ces évolutions en déterminant la nature et le volume du dégagement gazeux (*figure*).



Le tube T, dans lequel la nacelle est introduite, ne comporte pas de rodage à son extrémité *e*, celle-ci est fermée au chalumeau à chaque expérience. Un piège à paroi froide lui fait immédiatement suite sur la canalisation qui le relie à une trompe à vapeur de mercure Tr à double étage (éjection et diffusion); cette disposition est indispensable : la paroi froide n'est pleinement efficace qu'à condition d'*exclure* toute trace de graisse entre elle et la portion chauffée du tube T. Au début de l'expérience, la canalisation de vide primaire de Tr est reliée à une pompe à palettes P par l'intermédiaire du robinet 6; au moment choisi, celui-ci est fermé et, le robinet 5 étant dans la position représentée sur la figure, les gaz dégagés par le solide chauffé s'accumulent dans le ballon B à la base duquel le mercure est amené à un niveau fixe. Un manomètre M permet d'enregistrer [par mesure potentiométrique de la résistance de deux fils verticaux de 25 μ en platine rhodié partiellement immergés dans le mercure (³)] la pression en fonction du temps. Avant que celle-ci atteigne la valeur (10 mm de mercure) à partir de laquelle Tr se désamorce, le volume gazeux

recueilli dans B est chassé, en vue de son analyse, par la seconde voie de 5 dans une éprouvette E placée sur cuve. L'expérience n'est pas interrompue : le mercure est ramené dans B au niveau repéré et, sur l'enregistreur, la continuité de la courbe est assurée au moyen d'un dispositif électrique de décalage.

En ce qui concerne l'oxyde magnétique, les résultats obtenus ont déjà été publiés ([2]), ils prouvent l'existence de réactions en phase solide entre Fe_3O_4 et les impuretés contenues. A température moyenne (200 à 800°C), la nature du dégagement (CO_2 mélangé ou non à SO_2) dépend de l'origine du produit et, dans certains cas, de la température.

Suivant leur origine, les échantillons de NiO, traités dans ces mêmes conditions (10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure) jusqu'à 700°C, se classent en deux catégories.

Dans la première figurent les oxydes obtenus par calcination à température élevée en présence d'oxygène; ils ne subissent pas de modification décelable.

La seconde correspond à certains oxydes préparés sous vide à basse température; ils donnent lieu à une formation limitée de nickel accompagnée d'un dégagement gazeux essentiellement constitué de CO_2. Nous attribuons l'apparition de métal à la réduction de NiO par des impuretés; dans le cas de l'hydroxyde précipité par NH_4OH et susceptible de fournir les produits les plus réactifs, ces impuretés proviendraient de l'adsorption par $Ni(OH)_2$ de matières organiques contenues dans l'ammoniaque. Elles sont indiquées sur les fiches analytiques des produits de haute pureté (quelle que soit leur provenance) comme « substances empyreumatiques » ou « oxydables par $KMnO_4$ ». Bien que la concentration de ces impuretés dans le réactif précipitant soit très faible, leur proportion dans l'hydroxyde risque de ne pas être négligeable dans la mesure où elles seraient adsorbées presque complètement par le précipité de grande surface spécifique. Un calcul simple montre qu'un millième d'impureté de composition globale $(CH)_n$ peut réduire 1,5 % de l'oxyde; le phénomène est donc décelable mais limité.

Quant à la formation de nickel métallique sous vide à basse température dans les conditions décrites plus haut où l'échantillon n'est pas protégé suffisamment contre les vapeurs réductrices provenant de la graisse des rodages ou de l'huile de la trompe à vide, elle doit être attribuée, au moins pour sa plus grande part, à une réduction par ces vapeurs, ainsi que l'ont déjà signalé Dry et Stone ([4]).

Il est évidemment souhaitable que d'autres techniques soient jointes à celle que nous venons de décrire. En particulier pour que les bases physico-chimiques d'une dissociation soient rigoureusement établies, l'étude directe de la réversibilité du phénomène et l'établissement de la loi qui relie la pression d'oxygène à l'équilibre et la température viendront utilement

compléter les données déjà acquises. Nous nous bornerons à signaler l'une des dernières méthodes proposées dans ce but ([5]).

(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) T. IMOTO, Y. HARANO et Y. NISHI, *J. Chem. Soc. Jap. pure chem. sect.*, 86, n° 7, 1965, p. 694-696; JU. N. RUFOV et Z. A. MARKOVA, *Kinet. i Kataliz. S. S. S. R.*, 6, n° 4, 1965, p. 731-732.

([2]) P. DUGLEUX et R. GOTKOVSKY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5359 et 261, 1965, p. 2661; R. GOTKOVSKY, *Thèse*, Paris, 1965.

([3]) G. FOURETIER, Communication personnelle.

([4]) M. E. DRY et F. S. STONE, *Disc. Faraday Soc.*, 28, 1959, p. 192-200.

([5]) DO QUANG KIM, Y. WILBERT et F. MARION, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 756.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris,*
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'addition des aldéhydes α, β-éthyléniques sur les hydrazides cycliques.* Note (*) de MM. **André Le Berre** et **Jean Godin**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La condensation d'un hydrazide cyclique et d'un aldéhyde α, β-éthylénique conduit à des dérivés pyrazoliques résultant d'une double addition des groupements éthylénique et aldéhydique sur l'enchaînement hydrazinique.

La condensation sur des hydrazides cycliques, 1, de composés bifonctionnels, chlorures d'acides dicarboxyliques et d'acides carboxyliques α, β-insaturés, conduit, on l'a vu [(1), (2)], à des dérivés N, N'-disubstitués cycliques de ces hydrazides. D'une manière analogue, l'utilisation comme réactifs d'aldéhydes α, β-insaturés permet d'obtenir des corps possédant un cycle supplémentaire, 3, qui résulte d'une double réaction de l'enchaînement hydrazinique de l'hydrazide : une addition du type Michaël de la double liaison activée sur l'un des azotes et une addition du groupe carbonyle sur l'autre.

On connaît déjà un exemple d'une telle réaction (3), mais où elle s'accompagne d'une déshydratation; c'est la formation, par chauffage d'un mélange de la phtalazinedione, 1 D, et d'un excès d'aldéhyde cinnamique, de la pyrazolophtalazinedione, 4 D, $R = C_6H_5$, $R' = H$.

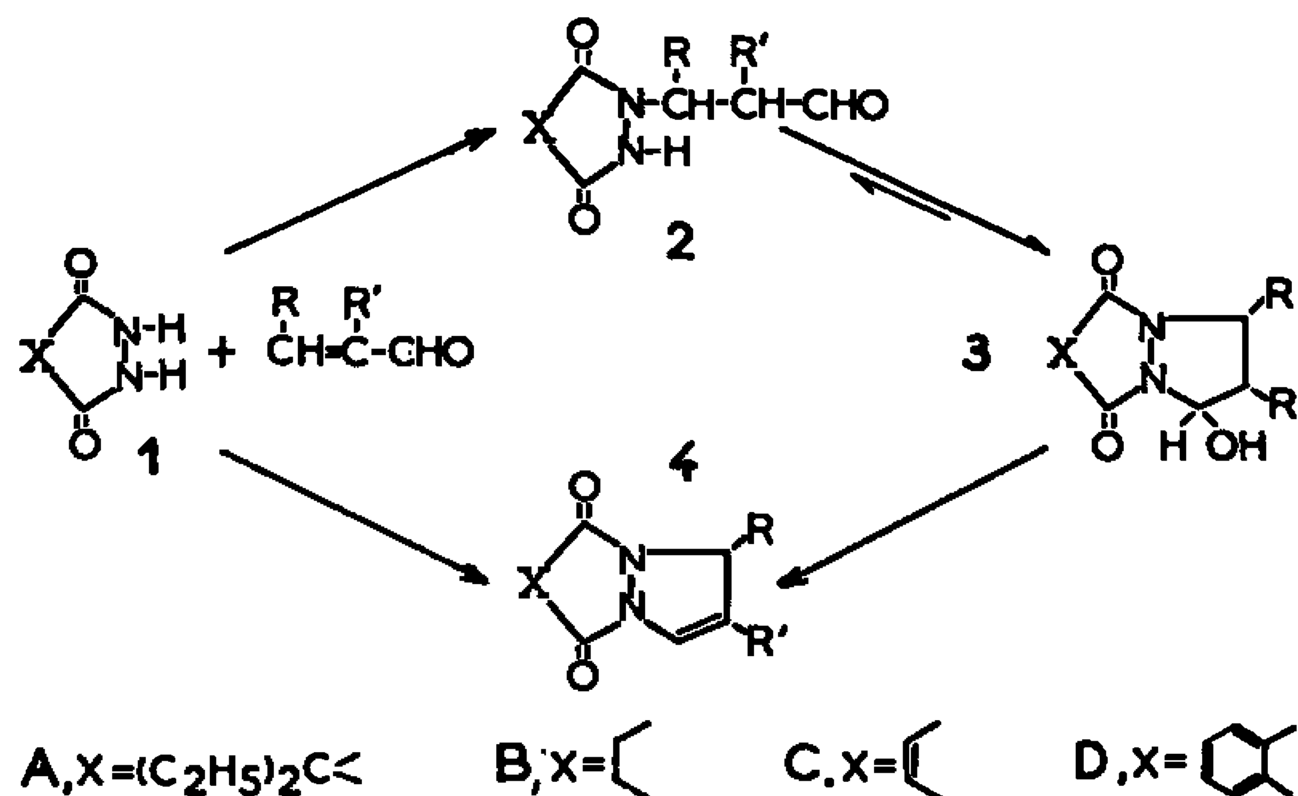
Les hydrazides cycliques utilisés sont les composés simples qui ont servi aux études précédentes, à savoir : les hydrazides diéthylmalonique, 1A, succinique, 1 B, maléique, 1 C et phtalique, 1 D. On leur a opposé l'acroléine, les aldéhydes méthacrylique, crotonique et cinnamique, selon les deux techniques opératoires suivantes : chauffage de l'hydrazide avec un excès d'aldéhyde en tube scellé vers 150° pendant des temps variant de 10 mn à quelques heures, ou bien, traitement à froid du mélange équimolaire des réactifs par l'acide sulfurique ou l'acide polyphosphorique. La première méthode conduit généralement aux dérivés du type 3, la seconde fournit plus volontiers, mais pas nécessairement, les dérivés déshydratés du type 4. Il faut souligner, toutefois, que des réactions de dégradation et de polymérisation sont quelquefois importantes et rendent difficile l'isolement des produits attendus.

C'est ainsi qu'à partir de l'hydrazide diéthylmalonique, 1 A, quel que soit le procédé employé, il n'a pas été possible d'isoler les produits d'addition 3 A, et que seuls ont été obtenus, après réaction avec l'acroléine et l'aldéhyde crotonique, les produits déshydratés, 4 A, $R = R' = H$ et $R = CH_3$, $R' = H$.

A partir de l'hydrazide succinique, 1 B, très réactif, les réactions secondaires sont moins importantes. Un court chauffage de 10 à 15 mn avec les aldéhydes acrylique, méthacrylique et crotonique, fournit, avec des rendements satisfaisants, les composés d'addition, 3 B, $R = R' = H$;

$R = H$, $R' = CH_3$; $R = CH_3$, $R' = H$. Avec l'aldéhyde cinnamique, cependant, le corps attendu, 3 B, $R = C_6H_5$, $R' = H$, certainement peu stable, n'a pu être isolé, pas plus que le dérivé déshydraté correspondant 4 B. Quant au traitement en milieu acide du mélange des réactifs hydrazide-aldéhyde, ou des composés d'addition 3 B eux-mêmes, il fournit des mélanges complexes contenant notamment de l'acide succinique.

L'hydrazide maléique, 1 C, réagit beaucoup plus lentement avec les aldéhydes insaturés que l'hydrazide succinique, mais les produits d'addition sont stables et facilement isolés. Après environ 2 à 5 h de chauffage avec les aldéhydes acrylique, méthacrylique et crotonique, on obtient les hydroxy-pyrazolo-pyridazinediones, 3 C, $R = R' = H$; $R = H$, $R' = CH_3$;



$R = CH_3$, $R' = H$. Le dérivé phénylé correspondant, 3 C, $R = C_6H_5$, $R' = H$, comme dans les cas précédents, ne peut être isolé par chauffage de l'hydrazide avec l'aldéhyde cinnamique ; par contre, il est obtenu par traitement de ces réactifs avec de l'acide sulfurique concentré. De même, les corps analogues 3 C peuvent être préparés dans l'acide sulfurique froid où ils restent inaltérés. Ils ne réagissent qu'à chaud (vers 80°), mais donnent une toute autre réaction que la simple déshydratation attendue. Le corps 3 C, $R = R' = H$, par exemple, fournit avec un bon rendement un mélange de pyrazole et d'acide succinique.

Enfin, avec l'hydrazide phtalique, dont la réactivité est voisine de celle de l'hydrazide maléique, on obtient facilement les composés des deux types 3 et 4, sauf avec l'aldéhyde cinnamique qui conduit uniquement au dérivé 4 D, $R = C_6H_5$, $R' = H$. Avec les autres aldéhydes, acrylique, méthacrylique et crotonique, la réaction effectuée par chauffage donne les produits d'addition 3 D, $R = R' = H$; $R = H$, $R' = CH_3$; $R = CH_3$, $R' = H$, tandis que, faite dans l'acide sulfurique, elle fournit les produits déshydratés 4 B correspondants.

La formation des composés d'addition du type 3, qui peut être réalisée dans la plupart des cas par simple chauffage des réactifs, s'effectue probablement par l'intermédiaire de composés N-monosubstitués aldéhydiques du type 2. En effet, d'une part, la réaction est réversible ; le chauffage

vers 200° des hydroxy-pyrazolo-pyridazinediones, 3 C et 3 D, R = R′ = H, par exemple, redonne quantitativement les hydrazides maléique et phtalique. D'autre part, la forme cyclique, hydroxylique, 3, est en équilibre avec la forme ouverte, aldéhydique, 2, puisqu'on peut observer des réactions de cette fonction. Ainsi les deux composés cycliques simples, 3C et 3D, R = R′ = H, dont il vient d'être question, donnent facilement une oxime (respectivement, F_{inst} 195 et 160°), réduits par BH_4K, ils conduisent aux alcools primaires correspondants [$C_7H_{10}N_2O_3$, F_{inst} 152° et $C_{11}H_{12}N_2O_3$, F_{inst} 126°], et enfin traités par l'oxyde d'argent, ils sont oxydés en les acides carboxyliques déjà connus ([2]).

Il nous reste maintenant à justifier l'attribution de la structure cyclique pyrazolique, 3, et non de la structure ouverte aldéhydique, 2, aux divers dérivés d'addition obtenus au cours de ce travail. Elle repose, naturellement, plus particulièrement sur les propriétés physiques de ces composés.

Ainsi, l'absorption ultraviolette des dérivés 3 C et 3D des hydrazides maléique et phtalique est tout à fait comparable à celle des dérivés N, N′-disubstitués connus de ces hydrazides. D'autre part, les spectres d'absorption infrarouge ne présentent pas d'autres bandes carbonyles que celles des groupes amidiques. En ce qui concerne les spectres R. M. N., où l'on remarque notamment l'absence de proton aldéhydique et la présence d'un proton hydroxylique, on y observe encore, dans le cas des dérivés méthylés 3 B, 3C et 3 D, R = CH_3, R′ = H, deux doublets distincts pour le méthyle qui correspondent vraisemblablement aux deux isomères possibles de cette structure, 3.

Signalons, enfin, que les dérivés des hydrazides succinique et phtalique, 3 B et 3D, sont neutres, ce qui montre qu'il ne peut s'agir de composés N-monosubstitués. Les dérivés de l'hydrazide maléique 3 C, peuvent être titrés potentiométriquement mais ils ont un pK notablement plus élevé que les dérivés N-monoalkylés de cet hydrazide.

L'étude des réactions de composés bifonctionnels divers avec les hydrazides cycliques est poursuivie et des résultats plus détaillés seront publiés ultérieurement.

Composés du type 3.

B. Dérivés de la perhydro 1 H-pyrazolo-[1.2-*a*] pyridazinedione-5.8 :
- *a.* Hydroxy-1, $C_7H_{10}N_2O_3$, F_{inst} 106° (éthanol),
- *b.* Hydroxy-1 méthyl-2, $C_8H_{12}N_2O_3$, F_{inst} 134° (éthanol),
- *c.* Hydroxy-1 méthyl-3, $C_8H_{12}N_2O_3$, F_{inst} 112° (éthanol).

C. Dérivés de la dihydro-2.3 1 H-pyrazolo-[1.2-*a*] pyridazinedione-5.8 :
- *a.* Hydroxy-1, $C_7H_8N_2O_3$, F_{inst} 180° (éthanol),
- *b.* Hydroxy-1 méthyl-2, $C_8H_{10}N_2O_3$, F_{inst} 160° (éthanol),
- *c.* Hydroxy-1 méthyl-3, $C_8H_{10}N_2O_3$, F_{inst} 166° (éthanol),
- *d.* Hydroxy-1 phényl-3, $C_{13}H_{12}N_2O_3$, F_{inst} 178° (éthanol).

D. Dérivés de la dihydro-2.3 1 H-pyrazolo-[1.2-*b*] phtalazinedione-5.10 :
- *a.* Hydroxy-1, $C_{11}H_{10}N_2O_3$, F_{inst} 213° (éthanol),
- *b.* Hydroxy-1 méthyl-2, $C_{12}H_{12}N_2O_3$, F_{inst} 178° (éthanol),
- *c.* Hydroxy-1 méthyl-3, $C_{12}H_{12}N_2O_3$, F_{inst} 152° (éthanol).

Composés du type 4.

A. Dérivés du 1 H, 5 H-pyrazolo-[1.2-*a*] pyrazole (6 H) dione-5.7 :

a. Diéthyl-6.6, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, $É_2$ 140-150° (*),

b. Diéthyl-6.6 méthyl-1, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, F_{inst} 70° (éther de pétrole).

D. Dérivés de la 1 H-pyrazolo-[1.2-*b*] phtalazinedione-5.10 :

a. Non substitué, $C_{11}H_8N_2O_2$, F_{inst} 270° (éthanol),

b. Méthyl-1, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, F_{inst} 130° (éthanol),

c. Méthyl-2, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, F_{inst} 277° (éthanol),

d. Phényl-1, F_{inst} 228° (éthanol), F (litt 224-228°) ([3]).

(*a*) R = R′ = H; (*b*) R = H, R′ = CH_3; (*c*) R = CH_3, R′ = H; (*d*) R = C_6H_5, R′ = H.

(*) Ce produit n'a pas été obtenu parfaitement pur, mais les données fournies par les spectres ultraviolet, infrarouge et R. M. N., permettent de l'identifier sans ambiguïté.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

([1]) A. Le Berre et J. Godin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5296.

([2]) A. Le Berre, M. Dormoy et J. Godin, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1872.

([3]) H. D. K. Drew et H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 16.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers,*
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la furo-*[3.4-*d*] *pyridazine et de quelques dérivés.* Note (*) de M. **Max Robba** et Mme **Marie-Claude Zaluski**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de la furo-[3.4-*d*] pyridazine et des dérivés suivants : dichloro-1.4 furo-[3.4-*d*] pyridazine, oxo-1 chloro-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-*d*] pyridazine, oxo-1 bromo-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-*d*] pyridazine et oxo-1 chloro-4 dihydro-1-2 benzyl-2 furo-[3.4-*d*] pyridazine.

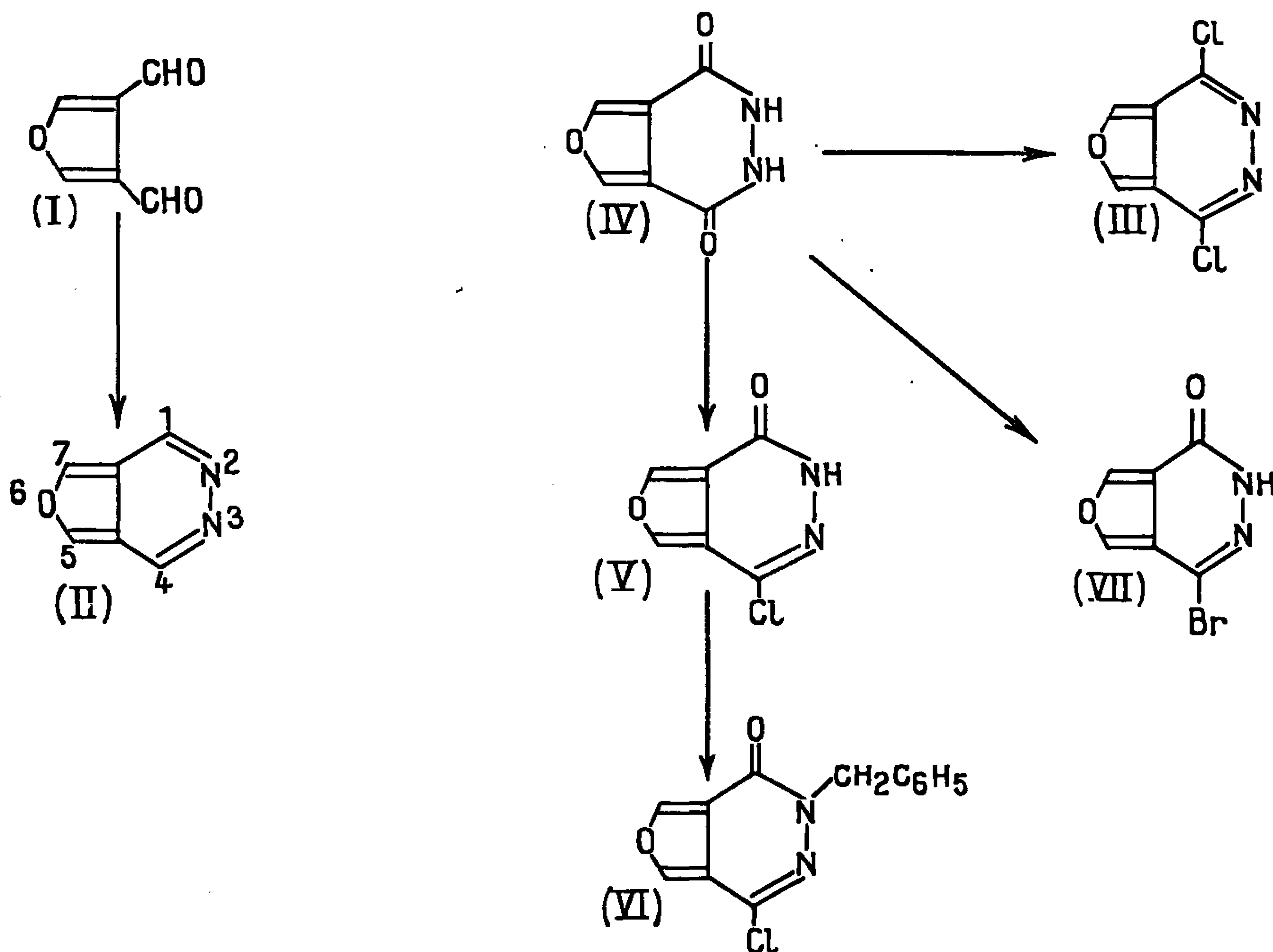
Les isostères furanniques de la phtalazine, de même que les isostères thiophéniques, n'ont fait jusqu'ici que l'objet de fort peu de travaux; parmi les rares dérivés connus on peut citer la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 furo-[3.4-*d*] pyridazine et la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 méthyl-6 furo-[2.3-*d*] pyridazine préparées par Jones [1]. Nous décrivons dans cette Note les premiers résultats obtenus dans l'étude d'un des isostères, la furo-[3.4-*d*] pyridazine (II).

Cet hétérocycle a pu être synthétisé selon une méthode analogue à celle suivie avec succès pour les thiéno-[2.3-*d*] et -[3.4-*d*] pyridazines [[2], [3]], c'est-à-dire par condensation du diformyl-3.4 furanne (I), [[4], [5]] avec l'hydrazine. La matière première mise à profit pour accéder aux dérivés halogénés du cycle pyridazinique est la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 furo-[3.4-*d*] pyridazine (IV) résultant de la cyclisation du dihydrazide du dicarboxy-3.4 furanne [1]. La dione (IV) se prête à des réactions d'halogénation complètes et partielles : l'oxybromure de phosphore conduit à l'oxo-1 bromo-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-*d*] pyridazine (VII) et l'oxychlorure de phosphore à l'oxo-1 chloro-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-*d*] pyridazine (V); quand la réaction est prolongée il se forme également la dichloro-1.4 furo-[3.4-*d*] pyridazine (III); celle-ci est peu stable et très sensible à l'hydrolyse : laissée quelques heures à l'air ou chauffée dans les solvants de cristallisation elle se transforme en dérivé (V). L'attaque électrophile du groupement lactame de (V) par le chlorure de benzyle dans l'éthanol en présence de sodium s'effectue sur l'azote et conduit à l'oxo-1 benzyl-2 chloro-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-*d*] pyridazine (VI).

Furo-[3.4-*d*] *pyridazine* (II). — Elle est préparée par action de l'hydrazine anhydre sur le diformyl-3.4 furanne dans le méthanol anhydre à 0°; cristaux jaune clair, F 161°, sublimables à 145° sous 0,1 mm, solubles dans le chloroforme. Analyse : ($C_6H_4N_2O$), calculé %, C 60,00; H 3,36; N 23,33; O 13,32; trouvé %, C 60,27; H 3,34; N 23,50; O 13,21. Spectre infrarouge (KBr) : bandes à 3100, 1622, 1540, 1480, 1295, 1270, 1248, 1038, 912, 885, 805 et 762 cm^{-1}. Spectre de R.M.N. $(CDCl_3)_6$: un singulet à $8,31.10^{-6}$ (protons en 5 et 7) et un singulet à $9,29.10^{-6}$ (protons en 1 et 4).

Oxo-1 chloro-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-*d*] *pyridazine* (V). — Elle est obtenue par chauffage au reflux pendant 30 mn de la dione (IV) dans l'oxychlorure

de phosphore en présence de pyridine; cristaux blancs, F 232°, solubles dans l'éthanol, sublimables à 170° sous 0,1 mm. Analyse : ($C_6H_3ClN_2O_2$), calculé %, C 42,25; H 1,77; N 16,42; Cl 20,78; O 18,76; trouvé %, C 42,40; H 1,83; N 16,51; Cl 21,03; O 18,80. Spectre infrarouge (KBr) : bande CO à 1715 cm^{-1}. Spectre de R.M.N. (diméthylsulfoxyde) : un doublet à 8,69.10^{-6} (proton en 5) et un doublet à 8,87.10^{-6} (proton en 7).



Oxo-1 benzyl-2 chloro-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-d] pyridazine (VI). — Elle est obtenue par chauffage de (V) et du chlorure de benzyle plusieurs heures dans l'éthanol anhydre à reflux en présence de sodium; cristaux blancs, F 137°, sublimables à 140° sous 0,1 mm. Analyse : ($C_{13}H_9ClN_2O_2$), calculé % C 59,89; H 3,48; N 10,73; Cl 13,60; trouvé %, C 59,84; H 3,24; N 10,65; Cl 13,55; spectre infrarouge (KBr) : bande CO à 1680 cm^{-1}.

Dichloro-1.4 furo-[3.4-d] pyridazine (III). — Elle est préparée par chauffage de (IV) dans l'oxychlorure de phosphore à reflux en présence de pyridine durant 1 h 30 mn; cristaux blancs, F 132;, solubles dans l'éther, sublimables à 120° sous 0,1 mm. Analyse : ($C_6H_2Cl_2N_2O$), calculé % C 38,12; H 1,06; N 14,82; Cl 37,51; trouvé %, C 38,02; H 1,53; N 14,63; Cl 37,25. Spectre infrarouge (KBr) : bandes à 3125, 1540, 1268, 1045, 982, 880, 812 et 780 cm^{-1}. Spectre de R.M.N. ($CDCl_3$) : un singulet à 8,35.10^{-6} (protons en 5 et 7).

Oxo-1 bromo-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-d] pyridazine (VII). — Elle est obtenue par chauffage à 110° pendant 45 mn du dérivé (IV) avec l'oxybromure de phosphore; cristaux blancs, F 229°, solubles dans l'éthanol, sublimables à 160° sous 0,1 mm. Analyse : ($C_6H_3BrN_2O_2$), calculé % C 33,51; H 1,40; N 13,02; Br 37,16; trouvé %, C 33,45; H 1,35; N 12,93; Br 37,04. Spectre infrarouge (KBr) : bande CO à 1710 cm^{-1}.

L'étude de l'hydrogénation catalytique de quelques-unes de ces furo-[3.4-*d*] pyridazines fera l'objet d'une Note ultérieure.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 159.
(2) M. Robba, R. C. Moreau et B. Roques, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4726.
(3) M. Robba, R. C. Moreau et B. Roques, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3783.
(4) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1715.
(5) S. Trofimenko, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3046.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique,*
17, rue Descartes, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation du crotylcadmium à partir du crotylzinc par réaction d'échange.* Note (*) de MM. **Claude Agami** et **Charles Prévost**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction d'échange entre le chlorure de cadmium et le crotylzinc présente un équilibre pour 64 % environ d'organocadmien formé. Une comparaison de la vitesse de cette réaction dans le THF, le HMPT et le DMSO montre que celle-ci décroît quand la basicité du solvant augmente. Un mécanisme par transfert électronique circulaire à quatre centres rend compte de ces phénomènes.

Des études faites sur l'hydrolyse, dans différents solvants, des dérivés organomagnésien, zincique et cadmien du bromure de crotyle,



$$CH_3—CH=CH—CH_2—M$$

nous ont permis diverses observations quant à la structure de la double liaison de l'organométallique, à sa plus grande dissociation dans certains solvants et à la nature du processus réactionnel (1).

Nous avons pensé alors à étudier le passage de l'organozicnique au cadmien correspondant par réaction d'échange avec le chlorure de cadmium, afin de voir, dans le cas où cette réaction s'avérait possible, si l'influence des solvants était également prédominante. La possibilité de distinguer le zincique et le cadmien par examen des produits de leur hydrolyse nous permettait d'envisager cette étude. En effet, nous avons montré que le zincique conduisait, à côté du butène-1, à une grande majorité de butène-2 *cis* alors que c'est un mélange à proportions égales du butène-2 *cis* et *trans* qui est obtenu lors de l'hydrolyse du cadmien. Il est ainsi possible de connaître, avec une large limite d'erreur toutefois, la composition d'un mélange de ces deux organométalliques.

Les solvants que nous avons choisis pour ce travail sont le tétrahydrofuranne (THF), l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ce choix nous a été dicté, en partie, à cause de la possibilité d'une préparation directe du zincique crotylique dans ces solvants [ce qui était déjà décrit pour le THF et le DMSO (2), (3)], et surtout par le fait que ces trois solvants se sont révélés, dans nos travaux précédents, comme occupant des degrés divers dans l'échelle de « pouvoir solvatant » vis-à-vis du zincique et du cadmien.

En effet, le THF, peu basique et de faible constante diélectrique, contraste avec le HMPT, extrêmement basique et très dissociant, et le DMSO encore plus dissociant mais moins basique que le HMPT (4).

Les solutions de zincique ont été faites par action de 0,05 mole de bromure de crotyle, dissous dans 50 cm³ du solvant étudié, sur 3 g de zinc en copeaux. La réaction s'amorce d'elle-même avec le HMPT et le DMSO (plus rapidement cependant dans ce dernier cas), alors qu'un léger chauffage est nécessaire dans le THF; la réaction est poursuivie à + 5°C. Lorsque

la synthèse de l'organométallique est terminée, et après 2 h d'agitation, 10 g de chlorure de cadmium desséchés sont introduits. Aux temps voulus, 15 cm^3 sont versés dans le milieu réactionnel et les carbures, recueillis alors dans un piège à —80°C soumis à une chromatographie en phase vapeur.

Le tableau suivant regroupe nos résultats.

Solvant.	Temps (h).	Butène-1 (%).	Butène-2 *trans* (%).	Butène-2 *cis* (%).	R(*).
THF	0	74	3	23	0,11
	1,5	73	4	24	0,14
	15	78	6	16	0,27
	24	84	6	10	0,37
	48	83	6	11	–
DMSO	1,5	75	3	22	0,12
	15	74	3	24	–
	75	70	3	27	–
HMPT	1,5	73	3	24	0,11
	24	74	3	23	–
	48	75	3	22	–

(*) R = *cis* %/*cis* % + *trans* %.

En considérant *l'évolution de la réaction dans le THF*, nous voyons effectivement la composition du mélange évoluer du zincique pur (qui conduit à une proportion R d'isomères *trans* par rapport au butène-2 total de 0,115), vers un mélange de zincique et de cadmien [R = 0,51 pour le cadmien pur [1]].

L'échange, à cette concentration, est très lent comparé à la grande vitesse de la réaction analogue avec un magnésien :



$$2\,R{-}MgX + ZnX_2 \rightarrow R{-}Zn{-}R + 2\,MgX_2.$$

Ceci est en accord avec la très faible différence d'électrophilie entre le zinc et le cadmium [5].

Il semble de plus se produire un équilibre lorsqu'une certaine quantité de cadmien est formée puisque, passé 24 h, le mélange d'organométalliques n'évolue plus. La valeur R = 0,37, atteinte alors, comparée avec celles du zincique et du cadmien purs, indique qu'il s'est formé 64 % ± 3 *d'organocadmien.*



$$(C_4H_7)_2Zn + CdCl_2 \rightleftharpoons (C_4H_7)_2Cd + ZnCl_2.$$

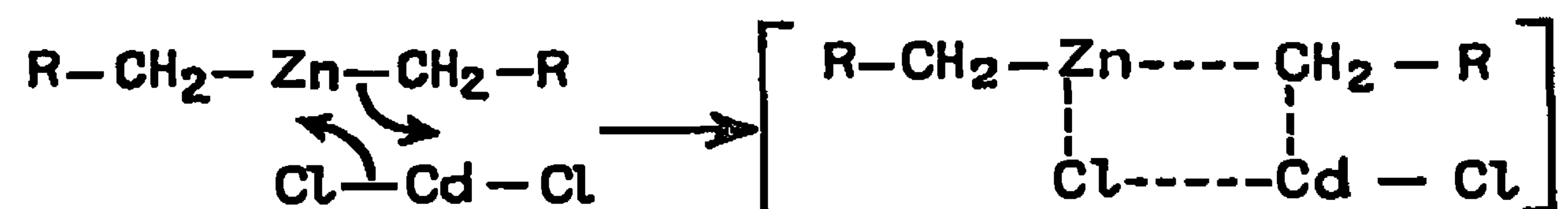
Dans les solvants plus basiques que le THF, l'évolution ne se manifeste plus. Avec le HMPT et le DMSO, cette différence avec le THF est remarquable puisqu'après 75 h dans le DMSO, seul le zincique est présent dans le milieu. Le remplacement du tétrahydrofuranne par des solvants plus basiques que lui se traduit donc par un ralentissement de la réaction d'échange.

Par analogie avec le mécanisme proposé par Mac Coy et Allred pour la réaction d'échange suivante [(6), (7)] :



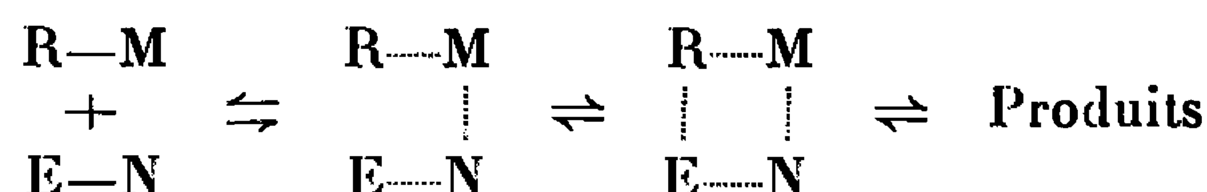
$$(CH_3)_2Zn + (CH_3^*)_2Cd \rightleftharpoons (CH_3)_2Cd + (CH_3^*)_2Zn,$$

nous pensons que le processus réactionnel qui s'applique dans notre cas fait intervenir un transfert électronique circulaire à quatre centres :

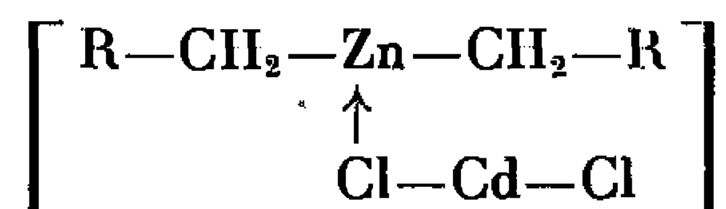


Le cadmien mixte se réarrange sans doute par la suite en cadmien symétrique.

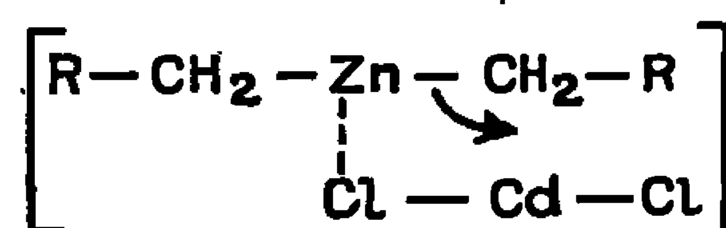
Ce type de processus, assez fréquent en chimie organométallique, n'est pas simultané; il débute plutôt par une attaque nucléophile sur l'atome de métal, ainsi que l'a montré Dessy (8) :



E et N représentent les deux pôles, électrophile et nucléophile, du réactif dipolaire. Cette étape de la réaction est l'étape rapide, qui correspond ici à une solvatation du zinc par le chlorure de cadmium :



C'est la seconde étape, qui consiste en une attaque électrophile du cadmium sur le carbone en α du zinc, qui est la plus lente :



Et c'est justement ici qu'intervient l'action inhibitrice des solvants aprotoniques très polaires qui, en solvatant fortement l'atome de cadmium, défavorisent cette étape.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) C. Agami, M. Andrac-Taussig et C. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966 (sous presse).

(2) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1229.

(3) L. Zakharkin et O. Y. Okhlobystin, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1963, p. 193.

(4) F. Madaule-Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1456.

(5) Nous représenterons dans la suite de cette Note le zincique et le cadmien comme des composés symétriques, bien que ceci ne corresponde peut-être pas à la réalité. Cette convention cependant ne nous gêne pas dans nos conclusions qui s'appliqueraient aussi à des composés mixtes.

(6) C. R. Mac Coy et A. L. Allred, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 912.

(7) R. E. Dessy, F. Kaplan, G. R. Coe et R. M. Salinger, *Ibid.*, 85, 1963, p. 1191.

(8) R. E. Dessy et F. E. Paulik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1373.

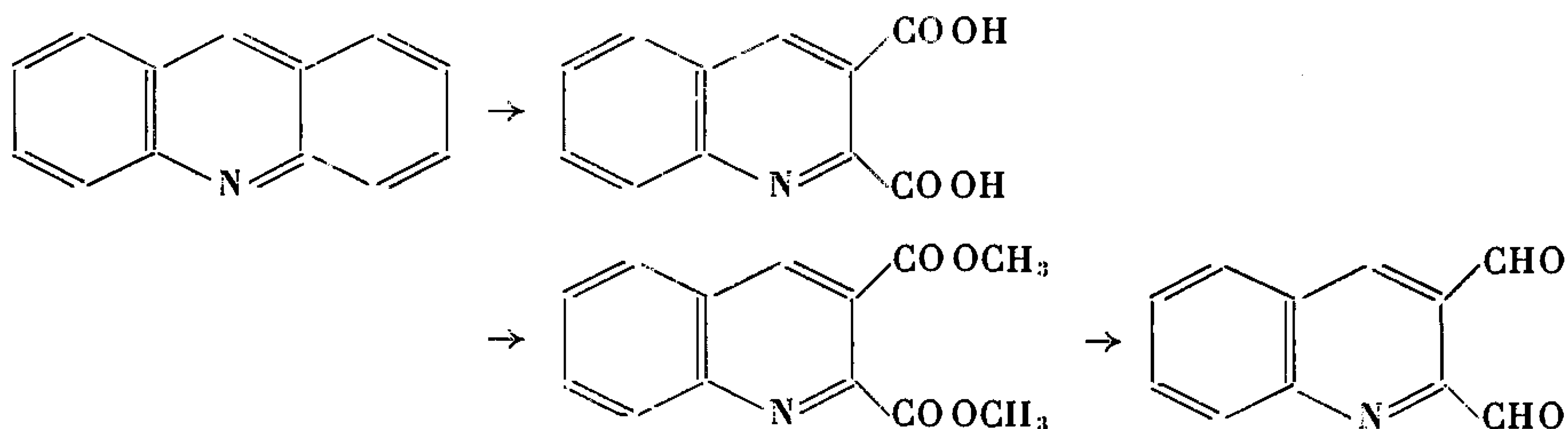
(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique* 1,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la diformyl-2.3 quinoléine; synthèse de la pyridazino [4.5-b] quinoléine.* Note (*) de MM. **Guy Queguiner**, **Gérard Joly** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé la diformyl-2.3 quinoléine ainsi qu'un certain nombre de ses dérivés dont la pyridazino [4.5-*b*] quinoléine.

Les diformyl-quinoléines ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(1), (2), (3)]. Seule la diformyl-2.4 quinoléine a été isolée par Muvaffak Seyhan (1), ainsi que quelques-uns de ses dérivés. W. Ried et H. Neidhardt ont préparé la bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone de la diformyl-2.3 quinoléine sans toutefois isoler ce dernier composé (3), que nous avons préparé à partir de l'acridine.

L'acridine est oxydée par le permanganate de potassium, en milieu neutre, entre 60 et 90°C, pendant 72 h (4). L'acide quinoléine dicarboxylique-2.3 obtenu est ensuite méthylé par le diazométhane dans le méthanol, à 0°C : on prépare ainsi la quinoléine dicarboxylate de méthyle-2.3 avec un rendement de 90 %. La quinoléine dicarboxylate de méthyle-2.3 est réduite en solution dans le toluène anhydre, à — 65°C, pendant 1 h, par l'hydrure de diisobutylaluminium :



La diformyl-2.3 quinoléine est préparée avec un rendement de 40 %. Ce produit, sublimable entre 100 et 110°C sous la pression de 3 mm de mercure, se présente sous l'aspect de microcristaux blancs s'hydratant très rapidement. F 161-162°C.

Analyse : $C_{11}H_7NO_2$, calculé %, C 71,35; H 3,78; N 7,56; trouvé %, C 71,5; H 3,9; N 7,5.

Le spectre infrarouge de la diformyl-2.3 quinoléine en solution dans le chloroforme présente les caractéristiques suivantes :

ν (C—H) (aromatique) : 3,25 μ; ν (C—H) (aldéhyde) : 3,50 μ; ν (C=O) : 5,82 et 5,89 μ; ν (C=C/C=N) : 6,32 μ.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire met en évidence les différents protons de ce dialdéhyde.

Leurs signaux se trouvent à : $H_{CHO[2]}$: 10,38.10^{-6}; $H_{CHO[3]}$: 10,96.10^{-6}; H_4 : 8,78.10^{-6}; H_5, H_6, H_7 et H_8 entre 7,61 et 8,45.10^{-6}.

Nous avons préparé les dérivés suivants de la diformyl-2.3 quinoléine :

— Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone : microcristaux rouges; F 318-319°C. [Littérature F 296°C ([3]).]

Analyse : $C_{23}H_{15}N_9O_8$, calculé %, C 50,64; H 2,75; N 23,11; trouvé %, C 50,6; H 2,7; N 23,1.

— Bis-*p*-tolyliminométhyl-2.3 quinoléine : aiguilles jaunes; F 184°C.

Analyse : $C_{25}H_{21}N_3$, calculé %, C 82,64; H 5,79; N 11,57; trouvé %, C 82,5; H 5,8; N 11,4.

— Bis-*o*-tolyliminométhyl-2.3 quinoléine; microcristaux jaune pâle; F 136°C.

Analyse : $C_{25}H_{21}N_3$, calculé %, C 82,64; H 5,79; N 11,57; trouvé %, C 82,4; H 5,9; N 11,3.

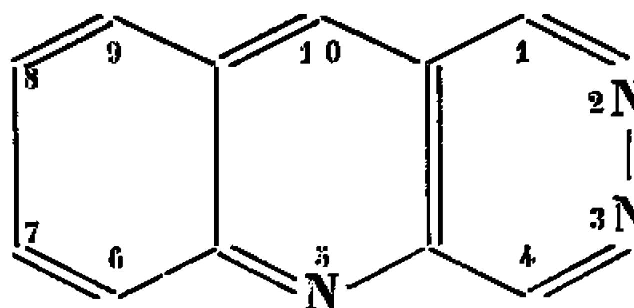
— Bis-*p*-méthoxyphényliminométhyl-2.3 quinoléine : microcristaux orangés; F 133°C.

Analyse : $C_{25}H_{21}N_3O_2$, calculé %, C 75,95; H 5,32; N 10,63; trouvé %, C 75,9; H 5,3; N 10,5.

— Bis phényliminométhyl-2.3 quinoléine : fines aiguilles jaune orangé; F 185°C.

Analyse : $C_{23}H_{17}N_3$, calculé %, C 82,40; H 5,06; N 12,54; trouvé %, C 82,4; H 5,1; N 12,1.

La diformyl-2.3 quinoléine, condensée mole à mole avec l'hydrazine, donne la pyridazino [4.5-*b*] quinoléine, qui, à notre connaissance, n'a pas encore été décrite, bien qu'un certain nombre de ses dérivés de substitution aient été préparés [([5]), ([6]), ([7])].



Ce nouvel hétérocycle se présente sous l'aspect de fines aiguilles fondant à 218-219°C. Il est sublimable entre 140-150°C, sous une pression de 3 mm de mercure.

Analyse : $C_{11}H_7N_3$, calculé %, C 72,94; H 3,86; N 23,20; trouvé %, C 72,8; H 4,2 : N 22,8.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire confirme la structure du composé; les signaux des différents protons se trouvent à H_1 : 9,90.10^{-6} ($J_{1,4}$ = 2,5 Hz); H_4 : 9,70.10^{-6}; H_{10} : 8,95.10^{-6}; H_6, H_7, H_8 et H_9 entre 7,68 et 8,50.10^{-6}.

Nous devons les spectres de résonance magnétique nucléaire à Mme J. P. Salaün.

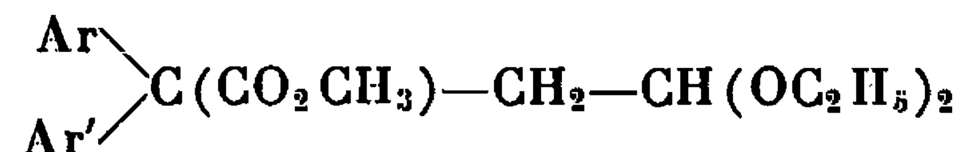
(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) Muvaffak Seyhan, *Rev. Fac. Sc. Univ. Istambul*, 16 A, 1951, p. 252-254.
(2) Muvaffak Seyhan, *Cham. Ber.*, 85, 1952, p. 425-426.
(3) W. Ried et G. Neidhardt, *Ann.*, 666-670, 1963, p. 153.
(4) C. Goebe et H. Caro, *Ber.*, 13, 1880, p. 100-101.
(5) G. Koler et H. Ruppersberg, *Monatsh.*, 58, 1931, p. 240.
(6) W. Borsche et W. Ried, *Ann.*, 554, 1943, p. 269-290.
(7) W. Ried, A. Berg et G. Schmidt, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 204-216.

(*Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation chromique de quelques esters-acétals α, α-diarylsucciniques. Préparation d'esters-acides et de diacides α, α-diarylsucciniques.* Note (*) de M. **Auguste Brault**, présentée par M. Georges Champetier.

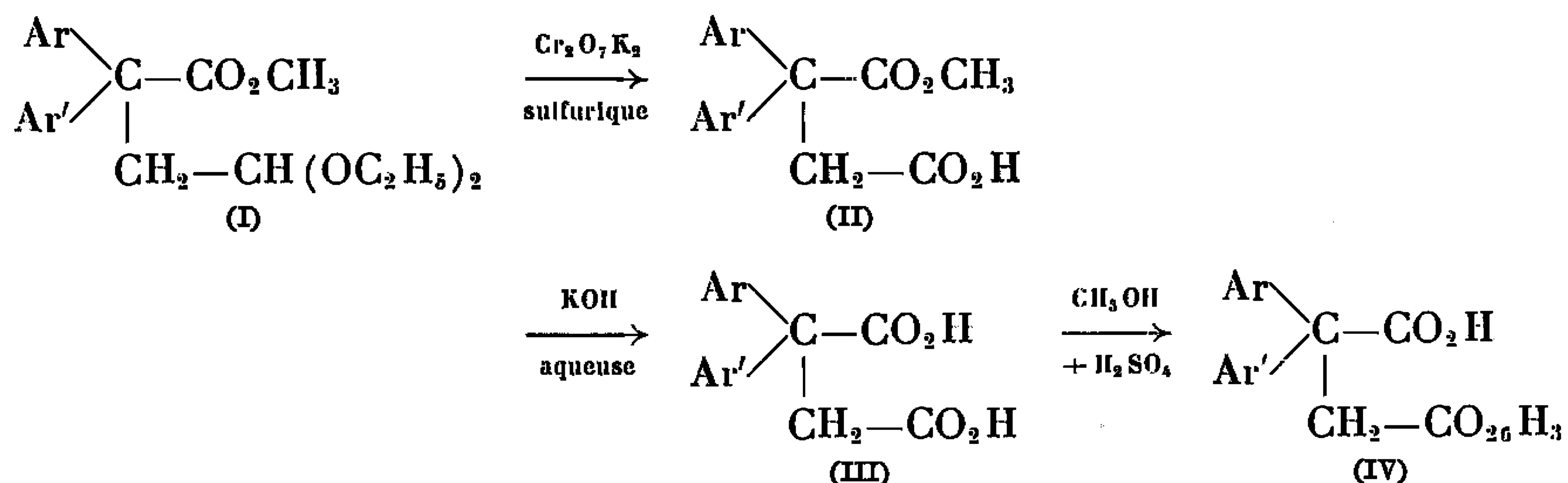
L'oxydation chromique d'esters-acétals du type



a conduit à la synthèse des esters-acides correspondants. Ces derniers permettent la préparation des diacides et des esters-acides isomères.

En collaboration avec H. Patin ([1]) nous avons réalisé la synthèse d'esters-acides puis celle de diacides α-phényl α-arylsucciniques, par hydrolyse des esters diéthyliques correspondants. Pour cela nous avons employé une technique utilisée au laboratoire depuis la préparation par F. Salmon-Legagneur de l'acide α, α-diphénylsuccinique et de ses principaux dérivés ([2]).

A partir d'esters-acétals d'un type plus général, nous avons utilisé une méthode qui nous a permis de réaliser les réactions suivantes :



Ce procédé permet une préparation rapide des différents composés acides d'une série succinique.

Le mode opératoire est le suivant :

0,02 mole d'ester-acétal α, α-diarylsuccinique dissous dans 100 cm³ d'acétone sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 10 g de bichromate de potassium dans 50 cm³ d'eau et 12 cm³ d'acide sulfurique concentré. La température atteint 45° pendant l'addition de l'ester-acétal, elle est maintenue environ 1 h après la fin de cette addition.

L'ester-acide (I) est extrait selon les techniques habituelles.

L'hydrolyse des composés (II) par un excès de potasse aqueuse conduit aux diacides (III). L'estérification des diacides par le méthanol en présence

TABLEAU I.

Esters-acides méthyliques.

		Type	
	Formules.	(II) F (°C).	(IV) F (°C).
α, α-diphényl succinique	$C_{17}H_{16}O_4$	183 [(2), (1)]	(*)
α-phényl α-(*p*-chlorophényl) succinique	$C_{17}H_{15}ClO_4$	144 [(3), (1)]	(*)
α-phényl α-(*p*-bromophényl) succinique	$C_{17}H_{15}BrO_4$	141 (1)	(*)
α-phényl α-(*p*-iodophényl) succinique	$C_{17}H_{15}IO_4$	151 (1)	(*)
α-phényl α-(*p*-tolyl) succinique	$C_{18}H_{18}O_4$	157	(*)
α-phényl α-(*p*-éthylphényl) succinique	$C_{19}H_{20}O_4$	128	–
α, α-di-(*p*-chlorophényl) succinique	$C_{17}H_{14}Cl_2O_4$	146 (6)	133 (3)
α, α-di-(*p*-bromophényl) succinique	$C_{17}H_{14}Br_2O_4$	168	–
α, α-di-(*p*-éthylphényl) succinique	$C_{21}H_{24}O_4$	108	–
α, α-di-(*p*-tolyl) succinique	$C_{19}H_{20}O_4$	135 (4)	157 (4)
α, α-di-(*p*-anisyl) succinique	$C_{19}H_{20}O_6$	124 [(5), (3)]	199-130 (5)
α, α-di-(*p*-isopropylphényl) succinique	$C_{23}H_{28}O_4$	149	–

(*) Ces composés que nous avions déjà préparés à partir des diesters (1) ne l'ont pas été à nouveau, ils ne figurent donc pas dans ces tableaux.

TABLEAU II.

Diacides (III).

	Formules.	F (°C).
α, α-diphényl succinique	$C_{16}H_{14}O_4$	197-199 [(2), (1)]
α-phényl α-(*p*-chlorophényl) succinique	$C_{16}H_{13}ClO_4$	220 [(1), (6), (1)]
α-phényl α-(*p*-bromophényl) succinique	$C_{16}H_{13}BrO_4$	212 (1)
α-phényl α-(*p*-tolyl) succinique	$C_{17}H_{16}O_4$	124 (1)
α-phényl α-(*p*-anisyl) succinique	$C_{17}H_{16}O_5$	156 (6)
α, α-di-(*p*-chlorophényl) succinique	$C_{16}H_{12}Cl_2O_4$	220-222 [(7), (6), (1)]
α, α-di-(*p*-bromophényl) succinique	$C_{16}H_{12}Br_2O_4$	202-203
α, α-di-(*p*-tolyl) succinique	$C_{18}H_{18}O_4$	210-212 (4)
α, α-di-(*p*-anisyl) succinique	$C_{18}H_{18}O_6$	212-213 [(5), (8)]
α, α-di-(*p*-isopropylphényl) succinique	$C_{22}H_{26}O_4$	170

d'acide sulfurique permet la synthèse des esters-acides isomères (IV), ces derniers sont accompagnés d'un peu de diester.

Les produits obtenus sont en général plus purs et plus faciles à recristalliser que ceux qui ont été préparés par hydrolyse ménagée des diesters (1). Les esters acides de type (II), ne peuvent absolument pas être souillés par des traces même très faibles de leurs isomères (IV).

Les points de fusion des composés préparés suivant cette méthode sont rassemblés dans les tableaux ci-dessus, un certain nombre d'entre eux ont déjà été préparés par différents auteurs.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) A. BRAULT et H. PATIN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4773.
(2) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 580.

(3) H. Le Moal, A. Foucaud, R. Carrie, D. Danion et C. Fayat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 828.

(4) A. Brault, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 181.

(5) F. Salmon-Legagneur et C. Bobin, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1810.

(6) D. Danion, *Diplôme d'Études supérieures*, Rennes, 1962.

(7) E. J. Cragoe, C. M. Robb et J. M. Sprague, *J. Org. chem.*, 15, 1950, p. 381.

(8) H. Le Moal, A. Foucaud, R. Carrie, J. Hamelin et C. Sevellec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 579.

(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences de Rennes et Service de Recherches de l'E.N.S.C.R., 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction d'ε-dicétones de formule* R-CO-$(CH_2)_4$-CO-R *par différents métaux en milieu anhydre. Identification des composés obtenus.* Note (*) de M. **Joseph Wiemann** et Mlle **Annie Jacquet**, présentée par M. Georges Champetier.

Suivant l'agent réducteur utilisé (Mg ou Li), on obtient, en proportion variable, les ε-glycols linéaires, l'isomère *cis* du cyclohexanediol-1.2 disubstitué en 1.2, les produits de crotonisation intramoléculaire et leurs produits de réduction simple.

Réduction de la décanedione-3.8 ($R = C_2H_5$). — Elle a été effectuée suivant les méthodes A, B, C et D.

Par la méthode A (d'après une suggestion de J. Kossanyi), très peu reproductible, on isole l'isomère *cis* du diéthyl-1.2 cyclohexanediol-1.2 (I) (aiguilles blanches) : F 64-64°,5; littérature : $É_9$ 93-96° (1). Analyse : $C_{10}H_{20}O_2$, calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 69,49; H 11,62. Infrarouge (CCl_4) : 3 436 cm^{-1}. Dosage suivant Zerewitinoff : 2 hydrogènes mobiles.

On identifie également l'(éthyl-2 cyclopentényl-1) éthylcétone (II) par comparaison des temps de rétention en chromatographie de partage en phase vapeur (C. P. P. V.) et des spectres de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) avec un échantillon authentique fourni par J. Kossanyi (2).

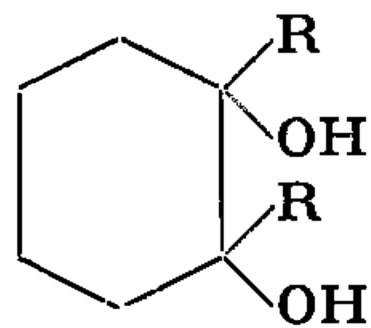
Par la méthode B, on identifie l'(éthyl-2 cyclopentényl-1) éthylcétone (II) comme ci-dessus. On isole, d'autre part, en quantité égale, les deux diastéréoisomères du décanediol-3.8 (III) que nous avons préparés par ailleurs en réduisant la décanedione-3.8 par le borhydrure de potassium. Leurs constantes sont les suivantes :

— *isomère méso* (cristaux blancs) : F 72°; littérature : F 72° (nature de l'isomère non précisée) [(3), (4)]. Analyse : $C_{10}H_{22}O_2$, calculé %, C 68,96; H 12,64; trouvé %, C 68,98; H 12,65. Infrarouge ($CHCl_3$) : 3 622, 3 424 cm^{-1};

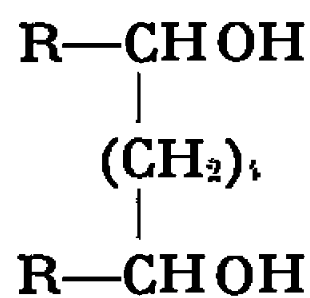
— *isomère d,l* (liquide très visqueux) : $É_{0,1}$ 98°. Analyse : trouvé %, C 69,02; H 12,54. Les spectres infrarouge ($CHCl_3$) et de R. M. N. ($CHCl_3$) sont identiques à ceux du méso. Par la méthode C, on isole le composé (I) et l'on décèle des traces d'(éthyl-2 cyclopentényl-1) éthyleétone (II) et d'(éthyl-2 cyclopentényl-2) éthylcétone (V) par comparaison des temps de rétention en C. P. P. V. avec des échantillons authentiques (2). En outre, on isole l'isomère *trans* de l'(éthyl-2 cyclopentyl) éthyl cétone (IV) (liquide) : $É_{0,2}$ 38,05; $n_D^{23,5}$ 1,4500. Analyse : $C_{10}H_{18}O$, calculé %, C 78,94; H 10,52; trouvé %, C 79,16; H 10,82. Infrarouge : 1706 cm^{-1}. Semicarbazone (éthanol) : F 102-104°. Notons que la polymérisation est très importante (70 %).

Par la méthode D, on isole le composé (I) et les diastéréoisomères du composé (III). On identifie les composés (II) et (V) comme précédemment. Enfin, on isole difficilement, par C. P. P. V. préparative sur colonne polaire, un mélange de *cis* et *trans* (le *trans* étant plus abondant), (éthyl-2 cyclopentyl) éthylcarbinol (VI) (liquide) : $É_{11}$ 94°. Analyse : $C_{10}H_{20}O$. Infrarouge : 3333 cm^{-1}. La proportion de polymères, bien qu'inférieure à celle de la méthode C, n'est pas négligeable (30 à 50 %).

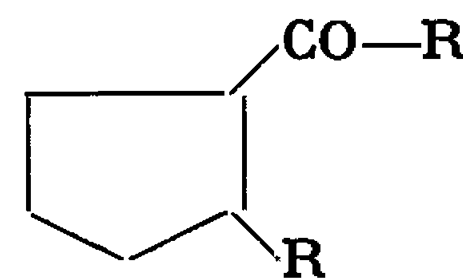
Méthode de réduction.	R.	Agent réducteur.	Solvant anhydre.	(I).	(III).	(IV).	(II).	(V).	(VI).
A......	C_2H_5	Mg amalgamé partiellement par $HgCl_2$	Xylène	×			×		
B.......	C_2H_5	Mg amalgamé totalement par $HgCl_2$	»		×		×		
C.......	C_2H_5	Mg + $HgCl_2$	Xylène + pyridine	×		×	Traces		
D......	C_3H_7	Li	Éther	36 %	28 %			36 %	
			»	40 %	30 %			30 %	



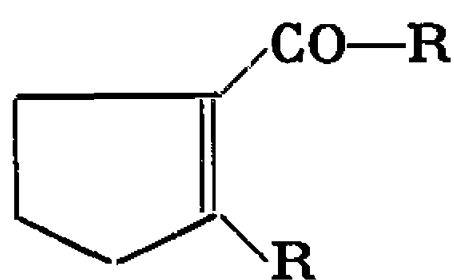
(I)



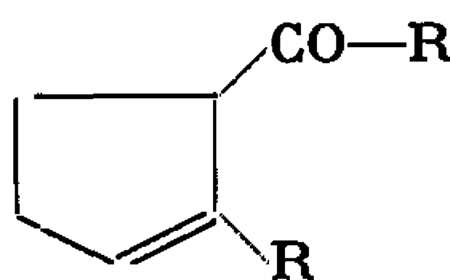
(III)



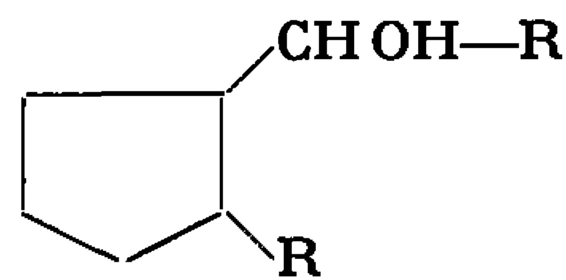
(IV)



(II)



(V)



(VI)

Note : Les pourcentages correspondent aux produits réduits.

Réduction de la dodécanedione-4.9 ($R=C_3H_7$). — Nous avons utilisé la méthode D qui donne les mêmes résultats que dans le cas où $R=C_2H_5$. On isole :

a. l'isomère *cis* du dipropyl-1.2 cyclohexanediol-1.2 (I) (aiguilles blanches) : F 71-71°,5. Analyse : $C_{12}H_{24}O_2$, calculé %, C 72,00; H 12,00; trouvé %, C 71,87; H 12,08. Infrarouge (CCl_4) : 3 450 cm^{-1}. Dosage suivant Zerewitinoff : 2 hydrogènes mobiles;

b. les deux diastéréoisomères du dodécanediol-4.9 (III) que nous avons préparés par ailleurs en réduisant la dodécanedione-4.9 par le borhydrure de potassium. Les caractéristiques sont les suivantes :

— *isomère méso* (cristaux blancs) : F 84°. Analyse : $C_{12}H_{26}O_2$, calculé %, C 71,29; H 12,87; trouvé %, C 71,46; H 12,99. Infrarouge ($CHCl_3$) : 3 622, 3 424 cm^{-1}.

— *isomère d, l* (cristaux blancs) : F 53°; littérature : F 53° (nature de l'isomère non précisée) ([5]). Analyse : trouvé %, C 71,11; H 12,11. Les spectres infrarouge ($CHCl_3$) et de R. M. N. ($CHCl_3$) des deux isomères sont identiques;

c. par C. P. P. V. préparative sur colonne polaire, uniquement l'isomère *trans* du (propyl-2 cyclopentyl) propylcarbinol (VI) (liquide) : $É_{0,1}$ 61-62°; n_D^{15} 1,4635. Analyse : $C_{12}H_{24}O$, calculé %, C 78,26; H 13,04; trouvé %, C 78,21; H 12,77. Infrarouge : 3 333 cm^{-1}.

On identifie également par comparaison des temps de rétention en C. P. P. V. avec des échantillons authentiques ([2]) la (propyl-2 cyclopentényl-1) propylcétone (V).

Les détails expérimentaux paraîtront dans un autre recueil. Les points de fusion ont été pris au microscope.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

([1]) R. Criegee, E. Hoger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel et H. Schellenberger (Techn. Hochschule, Karlsruhe, Ger.), *Ann. Chem.*, 599, 1956, p. 81-125.
([2]) J. Kossanyi, *Thèse*, Paris, 1964.
([3]) E. E. Blaise et A. Koehler, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, (4), 7, 418.
([4]) J. Colonge et R. David, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 881.
([5]) K. Bowden et coll., *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1582.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux composés d'addition des métaux alcalino-terreux avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques.* Note (*) de MM. **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Les métaux alcalino-terreux se dissolvent dans l'hexamétapol en donnant des solutions bleues de stabilité variable. Dans ce même solvant, ces métaux donnent des composés d'addition avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques, et même avec le biphényle dont l'affinité électronique est relativement faible.

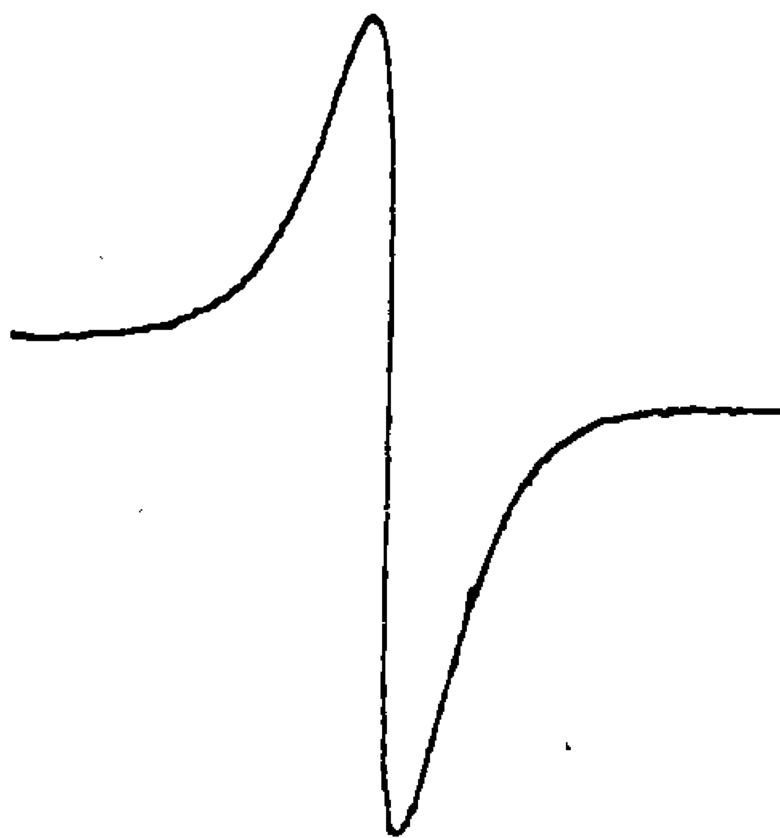
Nous avons récemment indiqué ([1]) que le magnésium se dissout partiellement dans l'hexamétapol (HMPT), et donne dans ce solvant des composés d'addition avec les hydrocarbures aromatiques polycycliques. La présente Note a pour but de compléter les résultats déjà publiés, tant en ce qui concerne les composés du magnésium que les composés des autres métaux alcalino-terreux.

Les méthodes de purification des différents réactifs sont identiques à celles que nous avons précédemment exposées ([1]); en particulier, tous les métaux alcalino-terreux sont purifiés par sublimation sous vide poussé, de manière à former un miroir sur les parois du récipient de réaction.

Afin de comparer nos résultats avec ceux déjà acquis par Normant et coll. ([2]) concernant la dissolution des métaux alcalins dans le HMPT, nous avons fait réagir un gros excès de HMPT avec un miroir de sodium; le sodium se dissout rapidement et totalement en donnant une solution bleue intense dont nous avons suivi l'évolution par spectrographie d'absorption électronique. Le spectre correspondant à la solution bleue de sodium montre une absorption intense vers 770 mμ, sans présenter de maximum bien défini. L'appareil utilisé (Cary 15) ne permet pas de déterminer l'allure du spectre au-delà de 800 mμ. La solution bleue de sodium n'est pas stable, et se transforme en une solution de coloration jaune ou orangée suivant la concentration initiale en sodium dissous. La stabilité relative des solutions bleues est d'autant plus grande que la concentration en sodium dissous est élevée. En particulier, si une solution relativement concentrée paraît stable pendant plusieurs heures, quelques dizaines de secondes suffisent pour la transformation de solutions très diluées. Le spectre électronique de la solution vieillie montre un maximum d'absorption situé à 390 mμ, beaucoup moins intense que le massif à 770 mμ correspondant à la solution bleue.

Composés du magnésium. — Le magnésium se dissout partiellement dans le HMPT en donnant des solutions bleues. Cependant, les positions des maximums d'absorption que nous avions données dans notre Note précédente ([1]), nous paraissent actuellement correspondre au composé d'addition d'un hydrocarbure aromatique présent en faible quantité dans

le mélange réactionnel. Cette impureté n'a toutefois pas pu être mise en évidence, tant par chromatographie en phase gazeuse que par spectrographie d'absorption, et sa concentration est vraisemblablement inférieure à 10^{-4} mole/l. Des expériences récentes, réalisées à l'aide de réactifs de provenances différentes, ont permis d'obtenir des solutions bleues de magnésium dont le spectre d'absorption électronique est tout à fait semblable à celui obtenu par dissolution du sodium. Ces solutions bleues, dont la concentration est très faible, sont plus stables que les solutions diluées de sodium de concentration comparable (en se basant sur l'intensité du maximum d'absorption à 770 mμ). Les solutions vieillies de magnésium dans le HMPT sont de couleur jaune pâle et présentent un maximum d'absorption situé à 390 mμ. La réaction de dégradation est donc vraisem-



blablement analogue à celle proposée par Normant et coll. [2] pour les métaux alcalins en solution. En raison de la très grande dilution du magnésium dissous dans le HMPT, et de la très forte absorption de ce solvant, nous n'avons pas pu réaliser de spectres de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.).

L'addition de solutions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le HMPT sur des miroirs de magnésium fraîchement préparés, conduit à la formation d'anions-radicaux. Nous avions signalé [1] la possibilité de formation de l'anthracène-magnésium et celle du pyrène-magnésium. Nous avons maintenant réussi à préparer, en multipliant les étapes de purification des différents réactifs, des solutions relativement concentrées de naphtalène-magnésium et de biphényle-magnésium. Ces solutions concentrées (jusqu'à 10^{-2} mole/l environ) peuvent être obtenues par condensations successives du mélange HMPT-hydrocarbure sur des parois recouvertes de magnésium. Les spectres d'absorption électronique de telles solutions sont peu différents (à environ 10 mμ près) de ceux des ions-radicaux alcalins correspondants en solution dans le tétrahydrofuranne.

Les solutions concentrées d'ions-radicaux donnent un signal en R. P. E. La figure représente le signal correspondant à une solution très concentrée

de biphényle-magnésium (obtenue par évaporation partielle du HMPT). L'appareil utilisé est un Varian 4 500 et l'on observe une raie unique de largeur 1,86 Gs ([3]).

Composés d'addition des autres métaux alcalino-terreux. — Le calcium, le baryum et le strontium, tout comme le magnésium, se dissolvent dans le HMPT, en donnant des solutions bleues dont le spectre d'absorption électronique est identique à celui des solutions de magnésium. Ces solutions bleues sont moins stables que les solutions de magnésium, et dans le cas du baryum en particulier, il ne nous a pas été possible d'enregistrer le spectre d'absorption électronique avant qu'une fraction appréciable de la solution se soit transformée. Dans ce dernier cas, on obtient donc, quelques secondes après formation de la solution bleue, un spectre présentant les deux maximums d'absorption à 770 et 390 mμ.

Nous n'avons pas préparé les composés d'addition d'un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques avec tous les métaux alcalino-terreux; en effet, le biphényle ayant un potentiel de réduction supérieur à celui de la plupart des hydrocarbures aromatiques polycycliques, sa tendance à former des ions-radicaux sera moindre. Comme nous avons réussi à préparer l'ion-radical (biphényle)$^{\dot{-}}$ par réaction avec le calcium, le baryum et le strontium, nous pouvons raisonnablement penser que tous les hydrocarbures possédant un potentiel de réduction inférieur donneront eux aussi des ions-radicaux avec tous les métaux alcalino-terreux. La préparation de ces solutions peut aussi être réalisée, comme nous l'avons vérifié dans le cas des composés du baryum, par simple addition de l'hydrocarbure purifié à une solution d'ions-radicaux d'un hydrocarbure dont le potentiel de réduction est supérieur. Par exemple, l'addition de naphtalène, dont le potentiel de réduction est inférieur à celui du biphényle, à une solution de biphényle-baryum, donne instantanément la coloration verte caractéristique de la présence d'ions-radicaux (naphtalène)$^{\dot{-}}$, ce qui est confirmé par le spectre d'absorption électronique.

Nous avons enfin constaté que la congélation des solutions d'ions-radicaux dont nous avons mentionné la formation provoque une décroissance de leur concentration au sein de la solution.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

([1]) M. FONTANILLE et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1208.

([2]) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3441.

([3]) Les spectres de R. P. E. ont été effectués par M. Uebersfeld à l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris.

(*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

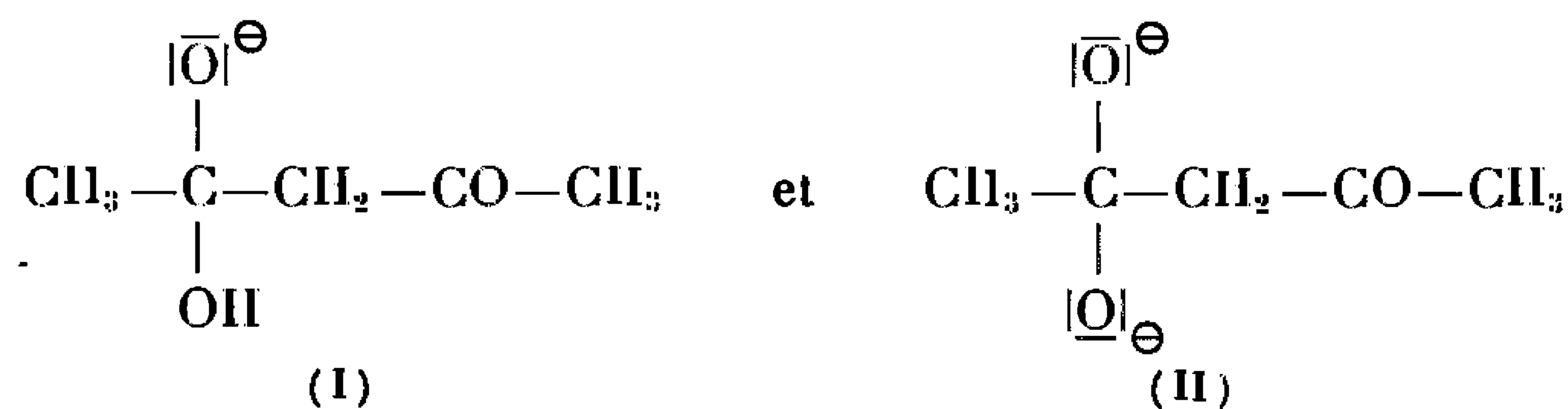
CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du pH sur la cinétique de coupure de l'acétylacétone en milieu basique.* Note de MM. **Jean-Pierre Calmon** et **Pierre Maroni**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la scission alcaline de l'acétylacétone en fonction du pH montre qu'entre les valeurs 8 et 11,3 la loi de vitesse est de la forme $v = k_1[OH^-][CH]$, CH représentant la forme cétonique non dissociée. Dans cette zone de pH, il n'apparaît pas de changement d'étape lente dans la cinétique et l'hypothèse d'une catalyse basique généralisée est à écarter.

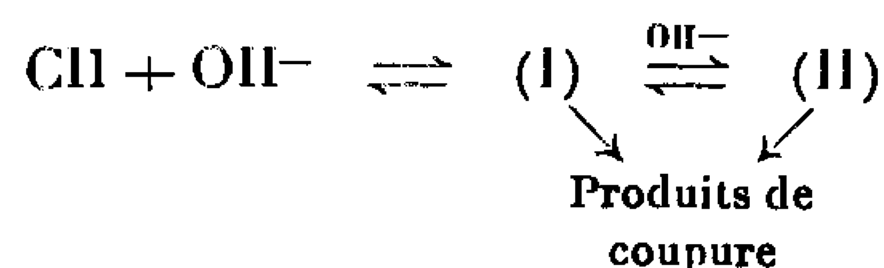
En solution alcaline, l'acétylacétone subit une coupure en acétone et ion acétate. Étudiant la cinétique de cette réaction, à 35°C dans des solutions de baryte de concentration 0,03 à 0,15 en ions hydroxyle, Pearson et Mayerle [1] ont mis en évidence, pour des pH compris entre 12 et 13, une loi de vitesse de la forme

$$v = k_1[CH][OH^-] + k_2[CH][OH^-]^2.$$

Ils expliquent cette relation en supposant l'existence de deux intermédiaires réactionnels



intervenant dans le schéma suivant :



De ces deux réactions parallèles, la prédominante à hauts pH est la seconde qui concerne la scission de l'ion bipolaire (II). C'est cette étape du phénomène, favorisée dans la zone de pH utilisée, que les auteurs précédents ont essentiellement examinée.

Il nous a paru intéressant d'étudier également la cinétique de coupure de l'acétylacétone, à des pH plus faibles (8 à 12) encadrant la valeur du pK de la dicétone [8,95 à 35°C [2], [3]]. Ce travail a notamment pour buts :

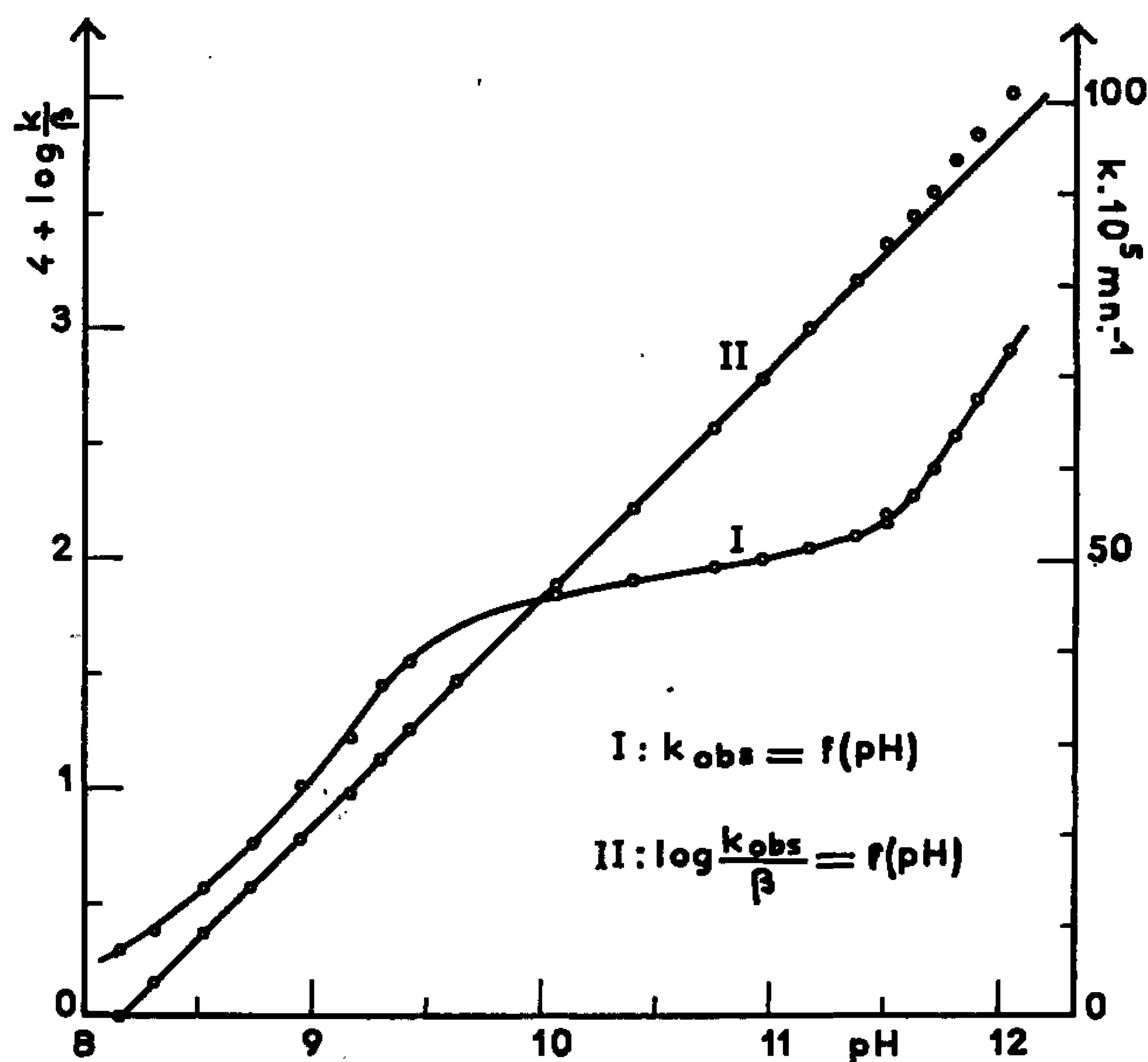
1° de tenter de mettre en évidence une éventuelle catalyse basique généralisée dans le domaine de pH considéré;

2° de vérifier l'existence de la réaction correspondant au premier terme de la loi de vitesse, c'est-à-dire à la formation et à la coupure de l'ion (I), seule réaction observable à bas pH;

3° d'examiner s'il y a ou non changement d'étape lente dans la cinétique.

1. Conditions expérimentales. — La vitesse de coupure est déterminée par spectrophotométrie ultraviolette, en mesurant la diminution, sous l'influence d'un agent basique, de l'absorption à 292 mμ de l'anion mésomère carbéniate énolate présent dans une solution 5.10^{-5} M d'acétylacétone à 35°C.

Les solutions basiques sont préparées, soit à partir de soude pure, soit de tampons, phosphate disodique ou borax, en utilisant de l'eau distillée préalablement purgée à l'azote. La force ionique est maintenue constante à 0,03 par addition éventuelle de KCl.



Dans ces conditions la réaction étant du pseudo-premier ordre, la constante de vitesse expérimentale k_{obs} est calculée à partir des pentes des droites $\log_{10} A = f(t)$, A désignant l'absorption à l'instant t.

2. Résultats et interprétation. — Pour une valeur donnée du pH, la loi de vitesse s'exprime par la relation

$$\log_{10}\frac{[A^-]_0}{[A^-]} = \log_{10}\frac{c_0}{c} = \frac{k_{obs}}{2,303}t,$$

c désignant la somme des concentrations de l'ion mésomère A^- et de l'acétylacétone non dissociée AH.

1° *Influence de la concentration en tampon.* — Nous avons vérifié qu'elle est sans action sur la vitesse de coupure. Ce résultat permet d'écarter l'éventualité d'une catalyse basique généralisée.

2° *Influence du pH.* — La variation de k_{obs} avec le pH est représentée par la courbe I. Des courbes analogues ont été observées et interprétées

par Tirouflet, Dabard et Laviron [([4]), ([5])] pour la coupure alcaline des phtalimides.

a. Interprétation qualitative. — La première partie du graphique, correspondant à des pH inférieurs à 11,3, met en évidence la variation du degré d'ionisation de la dicétone en fonction du pH. Elle confirme de ce fait l'hypothèse selon laquelle l'attaque de l'ion hydroxyle porte sur la forme non dissociée CH de l'acétylacétone ([1]). L'augmentation de pente de la deuxième partie de la courbe s'explique par un ordre cinétique supérieur à un par rapport à l'ion hydroxyle.

b. Interprétation quantitative. — Pour ramener la loi de vitesse expérimentale à la concentration en forme dicétonique CH, nous sommes amenés à corriger la constante k_{obs} à l'aide d'un coefficient

$$\beta = \frac{[H_3O^+]}{(1+\alpha)(K_a + [H_3O^+])}$$

dans lequel K_a est la constante apparente d'ionisation et α le rapport [énol]/[cétone]. Le terme $[H_3O^+]/K_a + [H_3O^+]$ permet de tenir compte de l'ionisation de l'acétylacétone en fonction du pH et $(1+\alpha)$ de la concentration réelle de la forme dicétonique. L'expression de la vitesse rapportée à CH prend alors la forme

$$v = \frac{k_{obs}}{\beta}[CH].$$

Nous avons représenté sur la courbe II la variation de $\log_{10}(k_{obs}/\beta)$ en fonction du pH. L'examen de ce graphique permet les constatations suivantes :

1° Pour des valeurs de pH comprises entre 8,15 et 11,3 nous obtenons une droite de pente rigoureusement égale à 1, ce qui élimine l'hypothèse d'un changement d'étape lente dans la cinétique. Dans ce domaine k_{obs}/β varie donc linéairement avec la concentration en ions OH^-, ce qui se traduit par l'expression

$$\frac{k_{obs}}{\beta} = k_1[OH^-] \qquad \text{et} \qquad v = k_1[OH^-][CH].$$

Par conséquent, dans cette zone de pH la coupure de l'acétylacétone se déroule suivant un mécanisme analogue à la saponification de la plupart des esters ([6]) par une addition de OH^- sur le carbonyle suivie de la décomposition de l'ion obtenu. L'intervention de l'ion bipolaire étant ici négligeable, nous avons pu déterminer avec précision la constante k_1 à partir de la pente de la droite $k_{obs}/\beta = f[OH^-]$ aux pH les plus faibles. Pour une force ionique égale à 0,03 et à 35°C :

$$k_1 = 32,8 \pm 0,3 \text{ mole}^{-1}.\text{l}.\text{mn}^{-1}.$$

2° Pour des valeurs de pH supérieures à 11,3 les points expérimentaux se placent au-dessus de la droite et la variation n'est plus linéaire. Pour

déterminer l'ordre par rapport à OH^- du terme supplémentaire intervenant dans la loi de vitesse, il était intéressant de donner à ce dernier une valeur relative plus grande en prolongeant la courbe vers les pH plus basiques. La force ionique adoptée précédemment ne nous permettant pas d'atteindre des pH supérieurs à 12,05 nous avons opéré avec une force ionique égale à 1, pour la zone de pH 13 à 14. La courbe correspondante donnant la variation de $\log_{10}(k_{obs}/\beta)$ à 25°C en fonction du pH est une droite de pente égale à 2, ce qui justifie une loi de vitesse de la forme

$$v = k_2[OH^-]^2[CH].$$

Conformément aux résultats de Pearson et Mayerle, les étapes faisant intervenir la formation et la décomposition de l'ion bipolaire (II) sont prédominantes dans la coupure de la dicétone à pH élevé. La constante $k_2 = 820$ a été calculée à 35°C pour une force ionique de 0,03 à partir de la pente de la droite $k_{obs}(K_a + [H_3O^+]) = f([OH^-])$ aux pH élevés.

En résumé, la cinétique de coupure alcaline de l'acétylacétone entre les pH 8 et 11,3 peut s'expliquer en faisant intervenir un seul intermédiaire réactionnel résultant de l'addition d'un ion hydroxyle sur l'un des groupes carbonyles de la dicétone. La réaction est catalysée spécifiquement par OH^- et dans ce domaine de pH, on n'observe pas de changement d'étape lente dans la cinétique.

Ce n'est qu'à pH supérieur à 11,3 que la loi de vitesse devient plus complexe et peut être interprétée, conformément à l'hypothèse de Pearson et Mayerle par l'intervention d'un ion bipolaire.

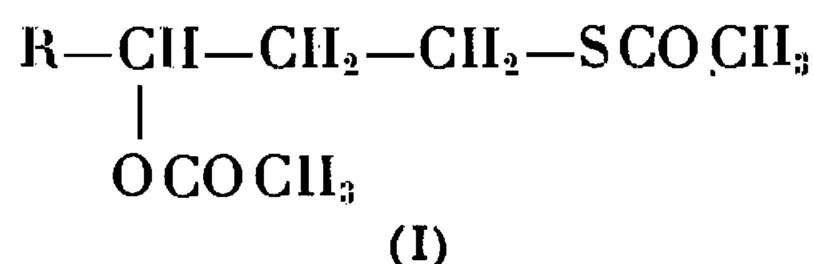
(1) R. G. PEARSON et E. A. MAYERLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 926.
(2) L. LALOI et P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1645.
(3) Y. MARAVAL, *Diplôme d'Études supérieures*, Toulouse, 1965.
(4) J. TIROUFLET et E. LAVIRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 534.
(5) J. TIROUFLET, R. DABARD et E. LAVIRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 570.
(6) J. N. E. DAY et C. K. INGOLD, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 686.

(*Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique,
Faculté des Sciences,
118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du borohydrure de potassium sur des céto-3 thioesters.* Note (*) de Mmes **Jacqueline Seyden-Penne** et **Catherine Schaal**, présentée par M. Henri Moureu.

Par action de KBH_4 dans l'éthanol anhydre sur les acétates des céto-3 butane-thiol-1 et pentanethiol-1, on obtient, à côté de l'alcool secondaire-thioester attendu, des acétates résultant d'une transestérification.

Afin d'identifier les produits de la réaction de la thiourée avec le méthyl-2 et l'éthyl-2 oxétanne ([1]), nous avons été ameneés à synthétiser les diacétates des butanethiol-1 ol-3 (I, $R = CH_3$) et pentanethiol-1 ol-3 (I, $R = C_2H_5$)

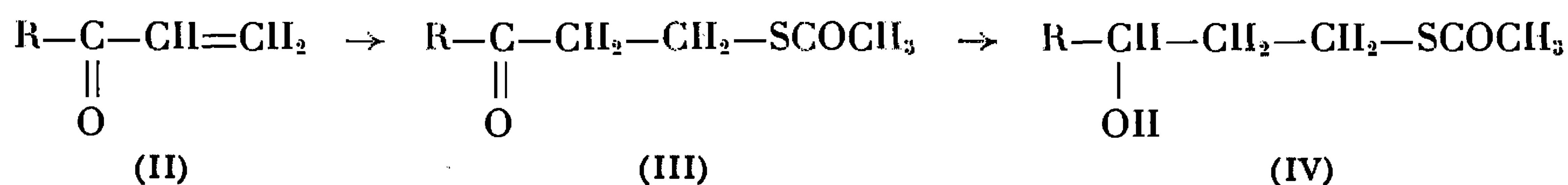


de la manière suivante :

— condensation de la méthyl ou de l'éthyl-vinyl-cétone (II, $R = CH_3$ ou C_2H_5) avec l'acide thioacétique selon Arbuzov et Volkov ([2]);

— réduction de la fonction cétone du thioester (III) par le borohydrure de potassium.

Celui-ci ne réduit pas les esters ([3]) et nous pensions, en l'absence de toute indication sur les thioesters, que ceux-ci se comporteraient de la même manière et que nous obtiendrons ainsi les thiolacétates (IV) qui, traités par l'anhydride acétique, conduiraient aux diesters cherchés (I).



Nous avons donc traité l'acétate du céto-3 butanethiol-1 par 0,3 mole de KBH_4 dans l'éthanol anhydre à la température ambiante pendant 8 h. Le produit brut de la réaction donnait trois taches en chromatographie sur couche mince de silicagel G (éluant : $CHCl_3$). Le spectre infrarouge montrait deux bandes C=O à 1700 et 1750 cm^{-1} et une bande alcool à 3 500 cm^{-1}; d'autre part, la bande C=O de la cétone de départ à 1725 cm^{-1} était absente.

Le spectre de R. M. N. dans CCl_4 montrait notamment deux singulets à $\tau = 7{,}7$ et 7,98 dus respectivement à $SCO\underline{CH_3}$ et $OCO\underline{CH_3}$ ([4]) et deux doublets à $\tau = 8{,}8$ et 8,84, $J = 6$ c/s attribuables à deux $\underline{CH_3}-CH$ d'environnements différents. La réduction de la fonction cétone est donc complète.

Par chromatographie sur colonne, nous avons pu séparer trois produits auxquels les spectres R. M. N. et infrarouge permettent d'assigner les formules suivantes :

	Infrarouge.	R. M. N.
CH_3—CH(OCOCH$_3$)—CH_2—CH_2—SH (V) (R = CH_3)	$\nu_{C=O}$: 1 750 cm^{-1} ν_{SH} : 2 600 »	<u>CH_3</u>COO $\tau = 7{,}98$ <u>CH</u>—COCH$_3$ $\tau = 5{,}0$ (*) <u>CH_3</u>—CH $\tau = 8{,}8$ (**) $J = 6$ c/s
CH_3—CH(OCOCH$_3$)—CH_2—CH_2—SCOCH$_3$ (I) (R = CH_3)	$\nu_{C=O}$ { 1 750 cm^{-1} 1 700 »	<u>CH_3</u>—COO $\tau = 7{,}98$ <u>CH_3</u>—COS $\tau = 7{,}7$ <u>CH</u>—OCOCH$_3$ $\tau = 5{,}0$ (*) <u>CH_3</u>—CH $\tau = 8{,}8$ (**) $J = 6$ c/s
CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—SCOCH$_3$ (IV) (R = CH_3)	$\nu_{C=O}$: 1 700 cm^{-1} ν_{OH} : 3 500 »	<u>CH_3</u>—COS $\tau = 7{,}7$ <u>CH</u>—OH $\tau = 6{,}2$ (*) <u>CH_3</u>—CH $\tau = 8{,}8$ (**) $J = 6$ c/s

(*) multiplet; (**) doublet.

Par action de l'anhydride acétique dans la pyridine sur le produit brut de la réaction, on obtient exclusivement (I) (R = CH_3), à condition d'opérer rapidement pour éviter la formation de disulfures.

La chromatographie en phase vapeur nous a permis d'estimer la proportion relative de ces trois produits : soit 60 % de (V), 35 % de (I) (R = CH_3) et 5 % de (IV) (R = CH_3). En outre, sur le chromatogramme on note la présence de deux pics supplémentaires peu importants que nous avons attribués, l'un au butanethiol-1 ol-3 et l'autre, de temps de rétention très élevé, à un disulfure.

En diminuant de moitié le temps de la réduction, on obtient les mêmes produits mais en proportions différentes. La proportion de (V) (R = CH_3) est nettement moins importante, alors que celle de (IV) (R = CH_3) augmente sensiblement.

Par analogie, nous avons traité l'acétate du céto-3 pentanethiol-1 par 0,3 mole de KBH_4 dans les mêmes conditions de temps et de température. Au bout de 8 h de réduction, la chromatographie sur couche mince, les spectres infrarouge et R. M. N. nous montrent que la réduction n'est pas complète. De plus, la proportion du dérivé O—COCH$_3$ est moins importante.

Pour obtenir les composés (I, R = C_2H_5 ; V, R = C_2H_5 et IV, R = C_2H_5) il faut, soit prolonger la réduction de 4 h, soit opérer pendant 1 h en portant le milieu réactionnel à 45°.

Par acétylation pyridinée du produit brut de la réaction, on obtient exclusivement (I) (R = C_2H_5).

Il semble donc :

— que la fonction thioester n'est pas attaquée par KBH_4 à la température ambiante ni même à 45°;

— que dans un premier temps, la cétone est réduite en alcool secondaire. Celui-ci, plus basique qu'un thiol, par suite de l'alcalinité du milieu, attaque dans un second temps le groupement carbonyle du thioester voisin. On observe alors une transestérification vraisemblablement intermoléculaire d'après la nature des différents produits obtenus.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) C. Schaal, *Comptes rendus* (à paraître).

(2) Yu A. Arbuzov et Yu P. Volkov, *Staie Univ. Moscow Zhur. Obshch. Khim.*, 29, 1959, p. 3279.

(3) H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, Inc., New-York, 1962, p. 242-247.

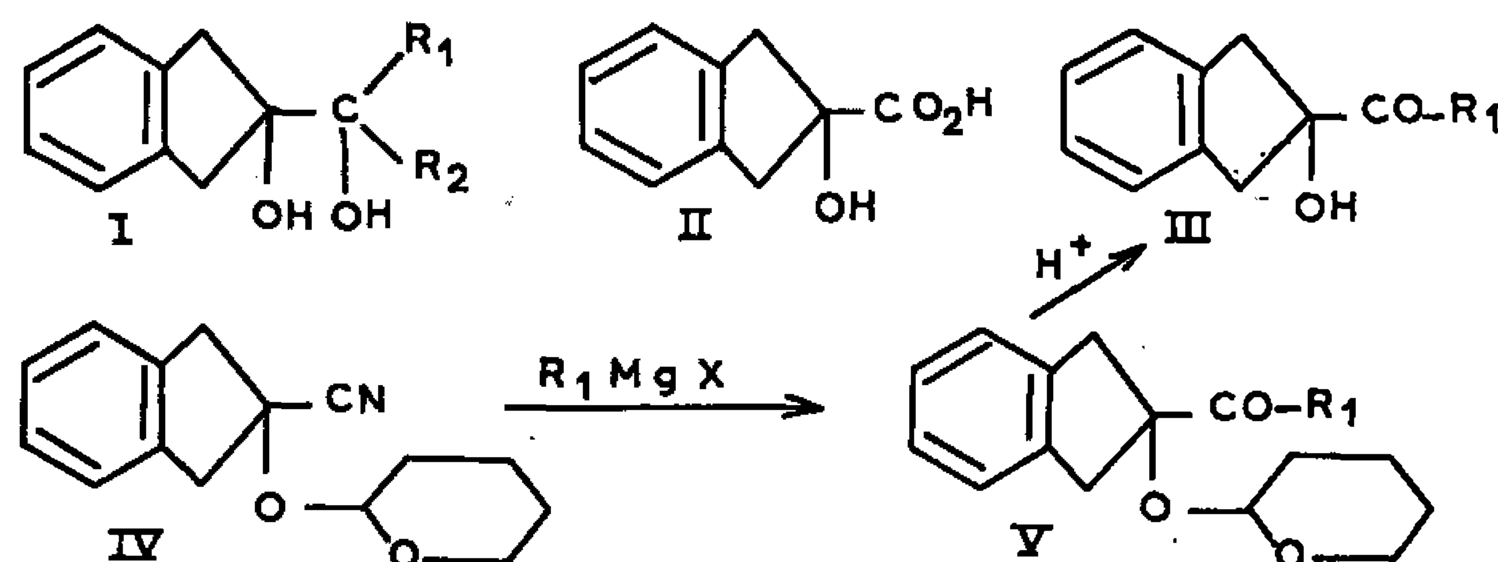
(4) E. D. Brown, S. M. Iqbal et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 415.

(Institut de Pharmacologie,
Faculté de Médecine de Paris, C. N. R. S.,
21, *rue de l'École-de-Médecine, Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxy-2 indanyl-2 carbinols et leurs spectres de résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de M. **Louis Giral**, Mme **Eliane Torreilles**, Mlle **Germaine Cauquil**, et M. **Jacques Rouzaud**, transmise par M. Max Mousseron.

Des hydroxy-2 indanyl-2 carbinols diversement substitués sont décrits. Suivant la nature des substituants, on observe des variations dans les glissements chimiques des protons méthyléniques du noyau indanique. Ces modifications sont principalement attribuées à un gauchissement du cycle non saturé de l'indane.

Dans le cadre d'une étude sur la transposition pinacolique d'α-diols et sur l'isomérisation des cétones, nous nous sommes intéressés aux hydroxy-2 indanyl-2 carbinols (I) diversement substitués. Ces glycols étaient accessibles soit à partir de l'acide hydroxy-2 indanyl-2 carboxylique (II), soit à partir des hydroxy-2 indanyl-2 alcoyl ou phénylcétones (III). Ni les uns, ni les autres de ces dérivés n'étaient, à notre connaissance, décrits dans la littérature.



L'acide hydroxy-2 indanyl-2 carboxylique (II) a été préparé par hydrolyse acide du cyano-2 hydroxy-2 indane ([1]). Par hydrogénation de l'ester éthylique de cet acide, on isole l'hydroxy-2 indanyl-2 méthanol (méthode *a*). Par action des organomagnésiens convenables sur ce même ester, on atteint les hydroxy-2 indanyl-2 diméthyl, diéthyl et diphénylcarbinols (I, $R_1 = R_2$, méthode *b*).

Les hydroxy-2 indanyl-2 alcoyl ou phényleétones (III) ont été préparées en faisant agir sur le cyano-2 hydroxy-2 indane un léger excès de dihydro-2.3 pyranne. On bloque ainsi le groupement hydroxyle de la cyanhydrine suivant un procédé déjà décrit ([2]). Le cyano-2 (tétrahydropyrannoxy-2')-2 indane (IV) obtenu, réagit sur les organomagnésiens (R_1MgX) en donnant des tétrahydropyrannoxycétones (V) qu'on peut isoler à l'état cristallisé. Ces dérivés fournissent par hydrolyse acide les hydroxy-2 indanyl-2 alcoyl ou phénylcétones (III). Il est ensuite aisé de passer des cétols (III) aux glycols (I) soit secondaires-tertiaires ($R_2 = H$) par réduction du carbonyle au moyen d'hydrure d'aluminiumlithium

(méthode *c*), soit bitertiaires par addition sur le carbonyle d'un organomagnésien convenable (R_2MgX, méthode *d*).

Le tableau I résume les données caractéristiques de la série de composés que nous avons obtenus (3) et dont nous avons éprouvé la pureté par chromatographie sur couche mince de Kieselgel.

- TABLEAU I -

Nº	Dérivés	Rendement % (Méthode)	Constantes physiques
	II	75	F. I87-188º Méthanol-eau
	Ester éthylique de II	90	F. 92-93º Ether-éther de pétrole
	IV	65	F. 71 Ether-éther de pétrole
	III $R_1 = CH_3$ (2,4 DNP)	70	Eb_2 : 113º (F. 270º) Alcool absolu
	III $R_1 = C_2H_5$ (2,4 DNP)	75	$Eb_{0,5}$: 130º (F. 2I0º) Alcool absolu
	III $R_1 = HC(CH_3)_2$ (2,4 DNP)	75	Eb_4 : 139º (F. I26-I27º) Alcool absolu
	III $R_1 = C_6H_5$ (2,4 DNP)	80	F. 83º Ether-éther de pétrole (F. 257º) Alcool absolu
1	I $R_1 = R_2 = H$	95 (a)	F. 67º Ether-éther de pétrole
2	I $R_1 = CH_3$ $R_2 = H$	87 (c)	F. 113º Méthanol-Eau
3	I $R_1 = C_2H_5$ $R_2 = H$	78 (c)	F. 103º Méthanol-eau
4	I $R_1 = HC(CH_3)_2$ $R_2 = H$	80 (c)	F. 101º Méthanol-Eau
5	I $R_1 = C_6H_5$ $R_2 = H$	82 (c)	F. 127º Benzène-Ether de pétrole
6	I $R_1 = R_2 = CH_3$	95 (b)	F. 82-83º Benzène-Ether de pétrole
7	I $R_1 = R_2 = C_2H_5$	80 (b)	F. 66º Ether-Heptane
8	I $R_1 = R_2 = C_6H_5$	90 (b)	F. I38º Méthanol-Eau
9	I $R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$	65 (d)	F. 65-66º Méthanol-Eau
10	I $R_1 = CH_3$ $R_2 = HC(CH_3)_2$	70 (d)	F. 68-69º Ether-Ether de pétrole
11	I $R_1 = CH_3$ $R_2 = C_6H_5$ $R_1 = C_6H_5$ $R_2 = CH_3$	70 (d) 85 (d)	F. 119º Ether-Ether de pétrole
12	I $R_1 = C_2H_5$ $R_2 = C_6H_5$	80 (d)	F. 85º Ether-Hexane

Dans chaque spectre R. M. N. (4) l'attribution des pics a été rendue possible par le fait que les protons liés aux carbones C_1 et C_3 résonnent vers 3.10^{-6} (δ) donc à des champs plus faibles que les protons méthyléniques normaux (2.10^{-6}). Les positions des protons hydroxylés ont été déterminées en déplaçant leurs signaux par addition d'acide trifluoroacétique. De plus, la résonance du proton de l'hydroxyle dans le diméthyl-

sulfoxyde [5] nous a permis de vérifier que nous étions bien en présence du glycol bitertiaire, secondaire-tertiaire ou primaire-tertiaire envisagé. Nous avons noté dans le tableau II pour les différents glycols, les déplacements chimiques des protons H_A, H_B, $H_{A'}$, $H_{B'}$.

- TABLEAU II -

	N°	DERIVES	δ_A	δ_B	J_{AB}	$\delta_{A'}$	$\delta_{B'}$	$J_{A'B'}$
4H	1	$R_1 = R_2 = H$	177					
A'B' A B	2	$R_1 = CH_3$ $R_2 = H$	171	157	−17	170		
	3	$R_1 = C_2H_5$ $R_2 = H$	173	159	−17	171		
	4	$R_1 = HC(CH_3)_2$ $R_2 = H$	190	172	−17	181		
	5	$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = H$	202	156	−17	187	179	−15
AA' BB'	6	$R_1 = R_2 = CH_3$	185	157	−16			
	7	$R_1 = R_2 = C_2H_5$	187	159	−16			
	8	$R_1 = R_2 = C_6H_5$	220	170	−17			
A A' BB'	9	$R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$	193	163	−17	192	163	−17
	10	$R_1 = CH_3$ $R_2 = HC(CH_3)_2$	195	161	−17	192	161	−17
A A' B B'	11	$R_1 = CH_3$ $R_2 = C_6H_5$	207	150	−17	201	163	−16
	12	$R_1 = C_2H_5$ $R_2 = C_6H_5$	205	149	−17	198	164	−16

Il apparaît que les protons fixés sur les carbones C_1 et C_3 se différencient selon la nature des substituants du carbone $C_{1'}$. Pour interpréter la variation de leurs glissements chimiques par rapport à un système de référence constitué par le signal à 177 cps des protons du glycol 1, on peut invoquer :

a. L'anisotropie exercée par les liaisons $C_{1'}—R_1$ et $C_{1'}—R_2$ sur un des groupes de protons par exemple H_B et $H_{B'}$. Effectivement la distance de H_B au centre de la liaison $C_{1'}—R$ est plus faible que la distance de ce même proton au centre de la liaison $C_{1'}—C_2$ et la contribution au blindage qu'on peut calculer à l'aide de la relation de Mac Connell [6] n'est pas négligeable. Cependant, le glissement chimique de H_A et $H_{A'}$, dans le cas des glycols 6, 7, 8 par exemple, ne peut s'interpréter sur cette base.

b. L'influence du groupement phényle qui, affectant de façon différente les quatre protons en 1 et 3, devrait, dans chaque cas, faire apparaître deux systèmes AB. Mais les glycols 2, 3, 4 ne présentant qu'un seul système AB pour deux protons seulement, une telle influence ne peut expliquer, à elle seule, les variations des glissements chimiques observés.

c. Un gauchissement du cycle entraînant le carbone C_2 hors du plan de la molécule, ceci aurait pour effet de modifier la contribution de

l'anisotropie magnétique exercée par les liaisons $C_2—C_{1'}$ et $C_2—OH$ sur les quatres protons adjacents. Cette hypothèse permet d'interpréter tous les spectres de la série étudiée sauf celui du glycol 1. En effet pour ce glycol, tout comme pour l'hydroxy-2 méthyl-2 indane décrit par ailleurs [7], la présence d'un seul signal pour les quatre protons en 1 et 3 fait mettre en doute la distorsion du carbone C_2 si l'on admet toutefois que l'anisotropie magnétique de la liaison $C_2—C_{1'}$ est identique à celle de la liaison $C_2—OH$ [8]. Soulignons que Rosen [9] et Jackson [10] examinant l'effet d'un substituant en 2 sur la résonance des protons indaniques invoquent aussi le gauchissement du cycle pour expliquer les glissements chimiques qu'ils observent et qui sont voisins de ceux indiqués dans le tableau II. Une telle interprétation, qui serait d'ailleurs en accord pour la série de glycols étudiés d'une part avec la répulsion logiquement exercée par les groupements R_1 et R_2 sur les hydrogènes en 1 et 3, d'autre part avec les liaisons hydrogènes observées, paraît donc être plus vraisemblable que les deux précédentes.

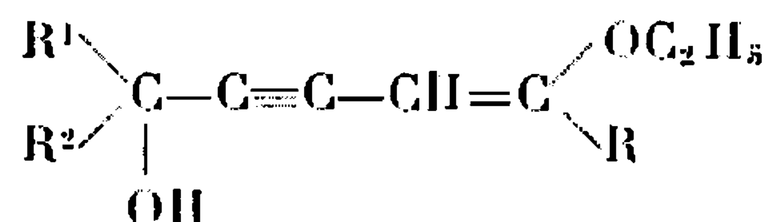
(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 160-164.
(2) J. ELPHIMOFF-FELKIN, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1955, p. 784-789.
(3) L'analyse élémentaire (C, H, O) de chacune des substances du tableau I est en accord avec la structure proposée.
(4) Les spectres R. M. N. ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60 au Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de la Faculté des Sciences de Montpellier.
(5) O. L. CHAPMAN et R. W. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.
(6) H. M. MAC CONNELL, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 226.
(7) E. MARÉCHAL, J. J. BASSELIER et P. SIGWALT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1740.
(8) L. M. JACKMAN, *Applications of N. M. R. spectroscopy in organic chemistry*, Pergamon Press, 1959, p. 116-117.
(9) W. E. ROSEN et L. DORFMAN, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1723.
(10) W. R. JACKSON, C. H. MC MULLEN, R. SPRATT et P. BLADON, *J. Organometal. Chem.*, 4, 1965, p. 392.

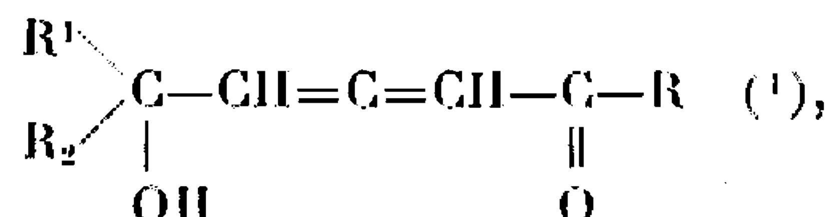
(*Laboratoires de Chimie organique industrielle et de Chimie organique appliquée, Faculté des Sciences, avenue Parguel, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de cétones triéniques cumulées.* Note (*) de M. **Marcel Bertrand** et Mlle **Christiane Rouvier**, transmise par M. Max Mousseron.

Alors que l'hydratation en milieu acide des alcools acétyléniques



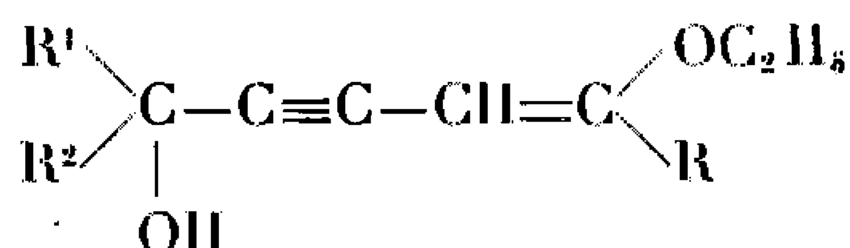
où R[1] et R[2] sont des groupements saturés conduit à des cétoalcools alléniques du type



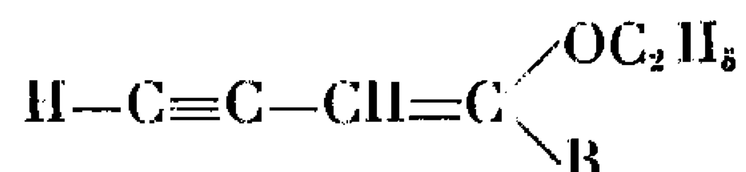
les alcools de structure analogue, dans lesquels R[1] ou R[2] sont aromatiques, conduisent à des cétones triéniques cumulées lorsqu'on les traite dans les mêmes conditions.

Si l'obtention de cumulènes a fait l'objet de nombreux Mémoires [(2), (3)], les cumulènes comportant un groupement fonctionnel paraissent inconnus à ce jour à part le méthyl-5 hexatriénal-2.3.4 synthétisé par Kosower et Sorensen (4).

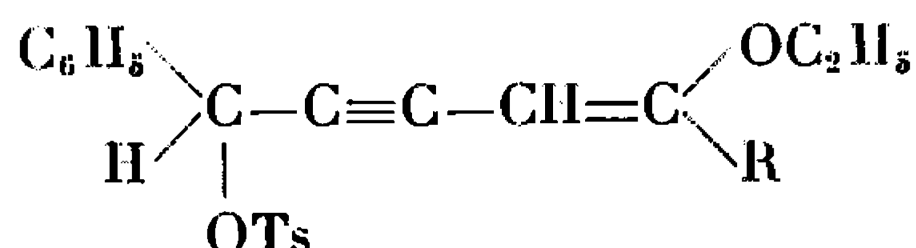
Avec les alcools du type



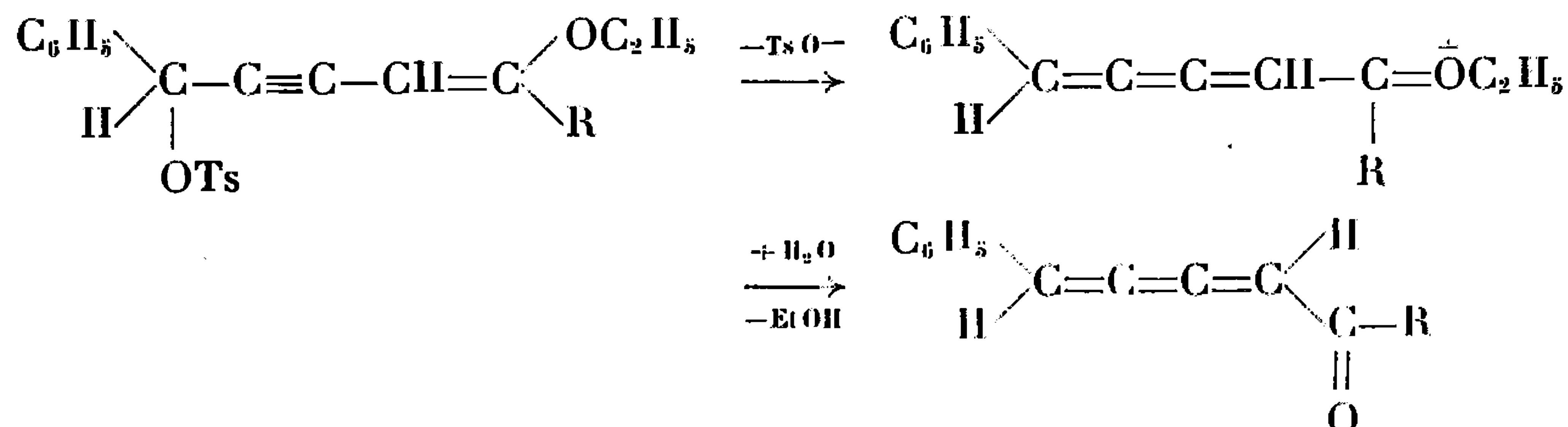
obtenus par action des magnésiens des éthoxyénynes conjugués



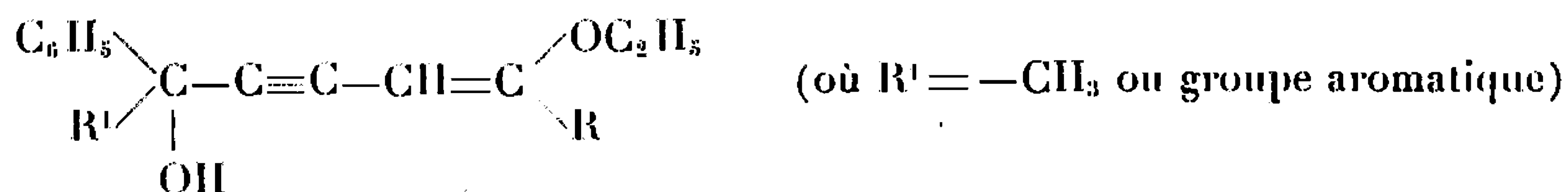
sur les dérivés carbonylés (5) on dispose de substrats susceptibles de conduire à des cétones cumulées. La solvolyse des tosylates du type



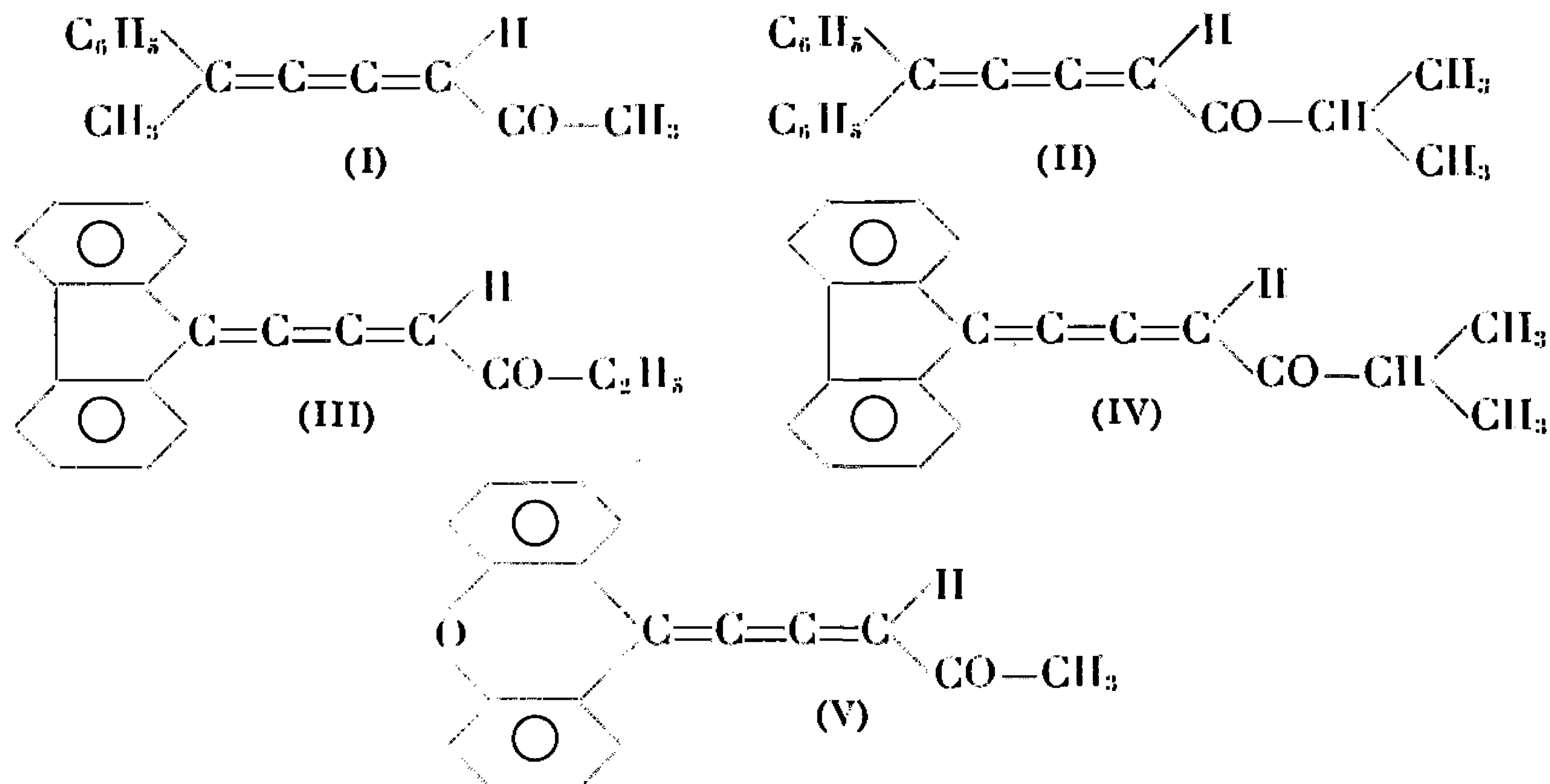
pouvait, *a priori*, constituer une voie d'accès aux cétones triéniques



Mais devant les difficultés présentées par la préparation de ces dérivées qui paraissent extrêmement fragiles et trop réactifs pour être isolés nous avons été amenés à effectuer directement l'hydrolyse en milieu acide d'alcools tertiaires du type



Plusieurs cétones triéniques ont été obtenues par cette méthode :



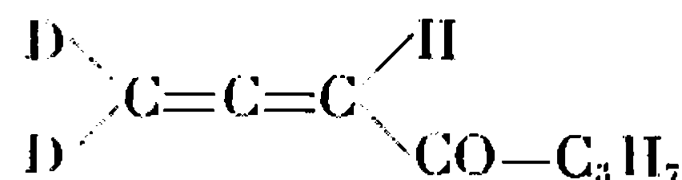
Les alcools nécessaires pour réaliser ces synthèses ont été isolés avec des rendements et une pureté tout à fait acceptables.

En traitant ces alcools par $HClO_4$, N/10 en milieu homogène dans le dioxanne, on peut suivre la formation de la cétone triénique correspondante par spectrographie infrarouge : alors que la bande caractéristique de la vibration ν_{O-H} (3 470 cm^{-1}) disparaît, apparaît à 1650-1660 cm^{-1} une bande correspondant à la vibration $\nu_{C=O}$. Par ailleurs, la bande caractéristique des acétyléniques à 2 210 cm^{-1} est remplacée par une bande d'absorption très intense située à 2 049 cm^{-1} qui paraît être caractéristique des triènes-1.2.3 : Kosower mentionne en effet une absorption à 2 066 cm^{-1} pour le méthyl-5 hexatriénal-2.3.4 (4).

Le spectre ultraviolet des cétones triéniques en solution dans l'alcool ou le dioxanne présente une bande d'absorption qui varie selon les composés de 351 à 460 mμ (*voir* tableau I).

Les spectres de R. M. N. confirment la structure attribuée à ces composés :

— pour les cétones (II) à (V) on note les signaux suivants : un singulet situé vers les champs faibles ($\tau = 3{,}69$ à $4{,}10 \cdot 10^{-6}$ suivant le cas) et attribuable au proton vinylique. En effet, pour la bideutério-1.1

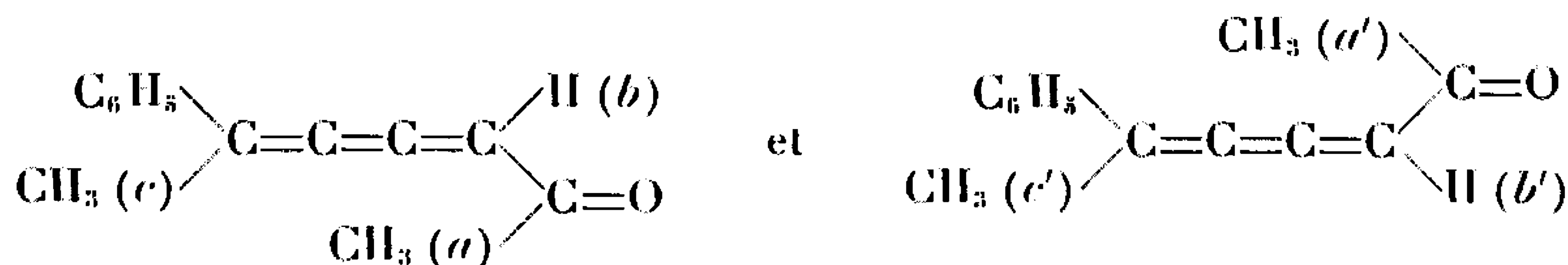


heptadiène-1.2 one-4 le signal du proton lié à l'enchaînement allénique apparaît à $\tau = 4,30$;

— pour la phényl-2 heptatriène-2.3.4 one 6, le spectre comporte :

un singulet à $\tau = 7,74$ (a), un doublet à $\tau = 7,53$ (c),
» $\tau = 7,68$ (a'), » $\tau = 7,57$ (c'),

signaux qu'on peut attribuer à l'existence de deux isomères :



La différence de position des protons du méthyle (a) et (a') est liée à l'influence du groupement phényle (6). Ce groupement induit un déplacement vers les champs faibles des protons qui se trouvent dans le même plan, (a') étant soumis plus que (a) à cette influence se trouve à $\tau = 7,68$, alors que (a) est à $\tau = 7,74$.

De même, l'influence du carbonyle différencie les protons (c) et (c') dont les signaux de résonance sont observés à $\tau = 7,53$ (c) et $\tau = 7,57$ (c').

On trouve que les intensités intégrées sont dans le rapport :

$$\frac{(a)}{(a')} = \frac{(c)}{(c')} = 0,35.$$

Il est intéressant de noter le couplage à longue distance

$$J_{bc} = 1,25 \text{ c/s}, \qquad J_{b'c'} = 0,95 \text{ c/s}$$

qui est à peu près du même ordre de grandeur que J_{15} dans le méthyl-diacétylène $CH_3—C≡C—C≡C—H$ (7).

Tableau I.

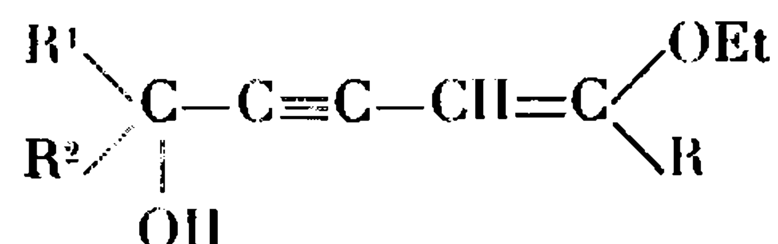
Cétone triénique.	F° (C).	$\nu_{C=O}$ (cm⁻¹).	$\nu_{C=C=C=C}$ (cm⁻¹).	Ultraviolet (*) λ_{max} (mμ) (ε_{max}).	R. M. N. τ (10^{-6}) a (a').	b (b').	c (c').
I.....	84 (déc.)	1665	2 048	H 346	7,74	4,10	7,53
				E 356	(7,68)	(4,10)	(7,57)
				A 352	–	–	–
				D 352	–	–	–
II....	90	1661	2 049	E 376 (43 900)	6,80	4,04	
III...	146 (déc.)	1660	2 049	E 394 (36 400)	7,15	3,87	
				inflex. 375			
				A 391 (36 800)	–	–	
				inflex. 376			
IV...	140 (déc.)	1661	2 049	E 395	–	3,69	
V....	141 (déc.)	1650	2 049	H 438 inflex. 455	7,52	4,10	
				E 460 (21 300)	–	–	
				A 452 (18 300)	–	–	

(*) H, hexane; E, éthanol absolu; A, acétonitrile; D, dioxanne.

Les analyses centésimales sont en accord avec les compositions calculées.

Les constantes physiques de ces produits sont présentées dans le tableau I.

Une étude en cours paraît montrer que lors de l'hydratation en milieu acide des alcools acétyléniques



la cétone triénique est toujours obtenue intermédiairement mais qu'elle n'est suffisamment stable pour pouvoir être isolée que dans le cas où R^1 (ou R^2) est un groupement capable de se conjuguer.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) M. Bertrand et C. Rouvier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 209.
(2) S. Patai, *The Chemistry of Alkenes*, Interscience Publishers, London, 1964.
(3) L. Skatterol, *Tetrahedron Letters*, 26, 1965, p. 2175.
(4) E. M. Kosower et T. S. Sorensen, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 687.
(5) M. Bertrand et C. Rouvier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 594.
(6) C. E. Johnson Jr et F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1012.
(7) E. I. Snyder et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1582.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. B,*
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Préparation d'acides fluoro-oxa-, aza- et oxa-aza-tuberculostéariques.* Note (*) de M. BERNARD MAYER, présentée par M. Georges Champetier.

Les acides oxa-3 méthyl-10 fluoro-18 octadécanoïque (VII), N-méthyl-aza-10 octadécanoïque (XII), et N-méthyl oxa-3 aza-10 octadécanoïque (XIX) ont été préparés en vue d'étudier leur action sur *Mycobacterium tuberculosis.*

L'acide tuberculostéarique, acide (—)-méthyl-10-D-octadécanoïque, est un constituant relativement spécifique présent dans toutes les espèces de mycobactéries et non encore signalé en dehors des actinomycétales. Il constitue une proportion relativement importante de la fraction des acides gras de C_{10} à C_{20} de *Mycobacterium tuberculosis.* En vue d'inhiber spécifiquement la croissance de *M. tuberculosis,* Pattison et Woolford [1] ont synthétisé l'acide (∓)-méthyl-10 fluoro-18 octadécanoïque, qui, possédant une forte activité antibactérienne *in vitro,* n'est pas actif *in vivo.*

Dans le cadre de notre travail sur la préparation d'éventuels antagonistes d'acides gras, nous avons synthétisé l'acide (∓)-oxa-3 méthyl-10 fluoro-18 octadécanoïque (VII) qui ne peut être catabolisé ni par β-oxydation en raison de la présence du pont éther en position 3 dans la chaîne, ni par ω-oxydation par suite de la présence de l'atome de fluor sur le carbone terminal.

D'autre part, nous avons préparé deux acides analogues de l'acide tuberculostéarique dans lesquels le groupement CH en position 10 est remplacé par un atome d'azote, l'un de ces acides contenant, en outre, un oxygène en 3, à la place du CH_2.

Acide (∓)-*oxa*-3 *méthyl*-10 *fluoro*-18 *octadécanoïque* (VII) (schéma 1). — Après réduction du mi-ester méthylique de l'acide adipique (I) par le borohydrure de lithium selon Seoane et coll. [2] (Rdt 90 %), l'acide hydroxy-6 hexanoïque (II) obtenu est condensé avec le mi-ester méthylique de l'acide β-méthylglutarique (III) par réaction électrolytique selon Kolbe [3] et l'acide méthyl-3 hydroxy-9 nonanoïque (IV) ($C_{10}H_{20}O_3$, n_D^{25} 1,4588) est isolé sous forme d'ester méthylique après chromatographie du mélange réactionnel (Rdt 32 % par rapport à l'acide hydroxy-6 hexanoïque).

L'acide méthyl-3 hydroxy-9 nonanoïque (IV) est condensé par réaction électrolytique selon Kolbe [3] avec l'acide fluoro-8 octanoïque (V) préparé selon Pattison et coll. [4]. La fraction neutre obtenue après saponification du mélange réactionnel, est chromatographiée sur alumine : le méthyl-7 fluoro-15 pentadécanol-1 (VI) [$C_{16}H_{33}OF$, n_D^{20} 1,4467, d_4^{20} 0,9011 ; Rdt 39 % par rapport à l'acide méthyl-3 hydroxy-9 nonanoïque (IV)], élué par le

Schéma 1 :

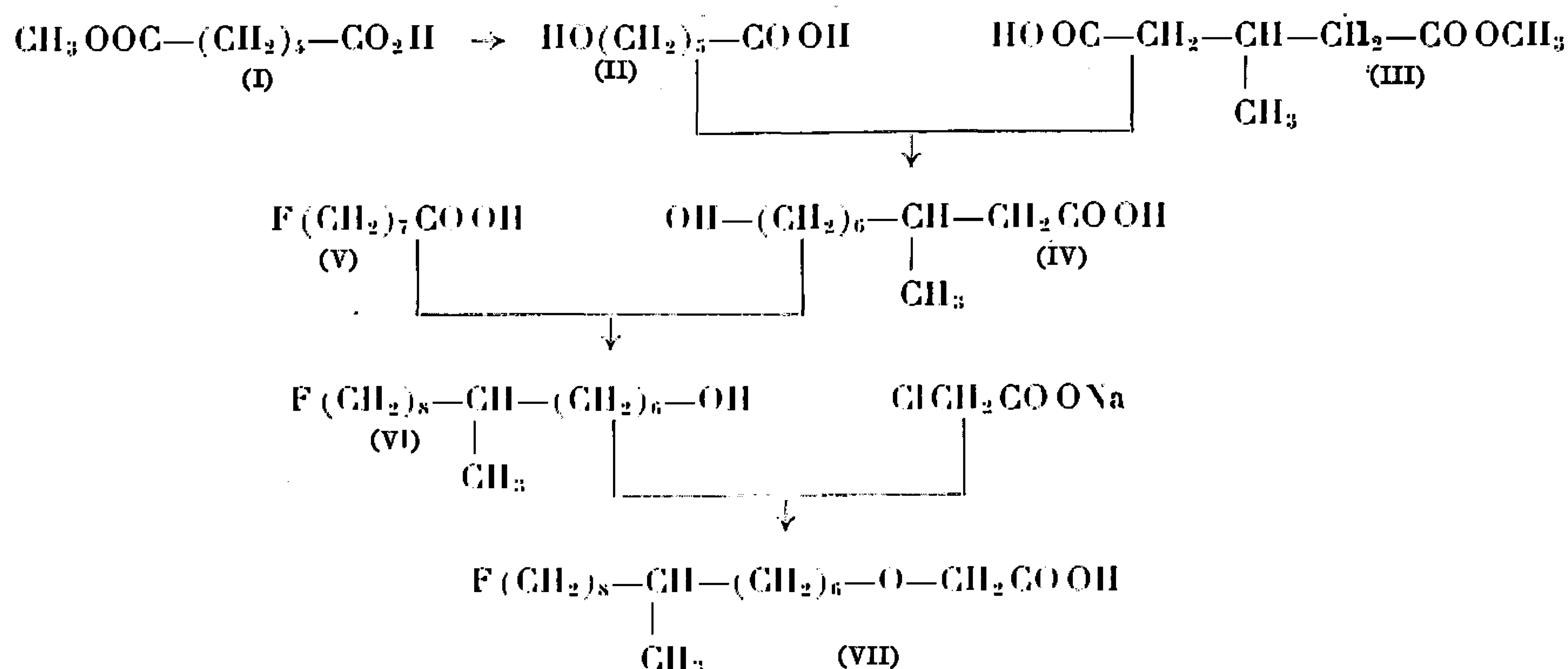


Schéma 2 :

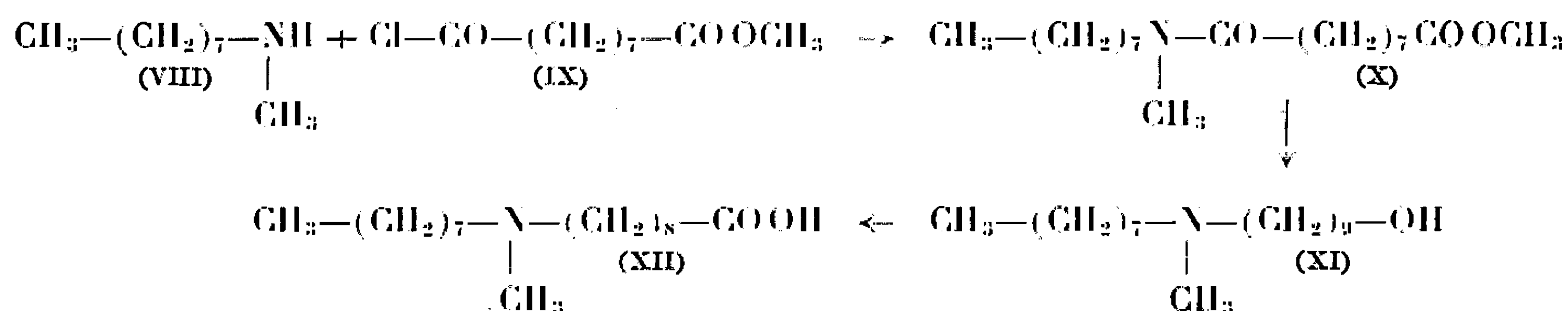
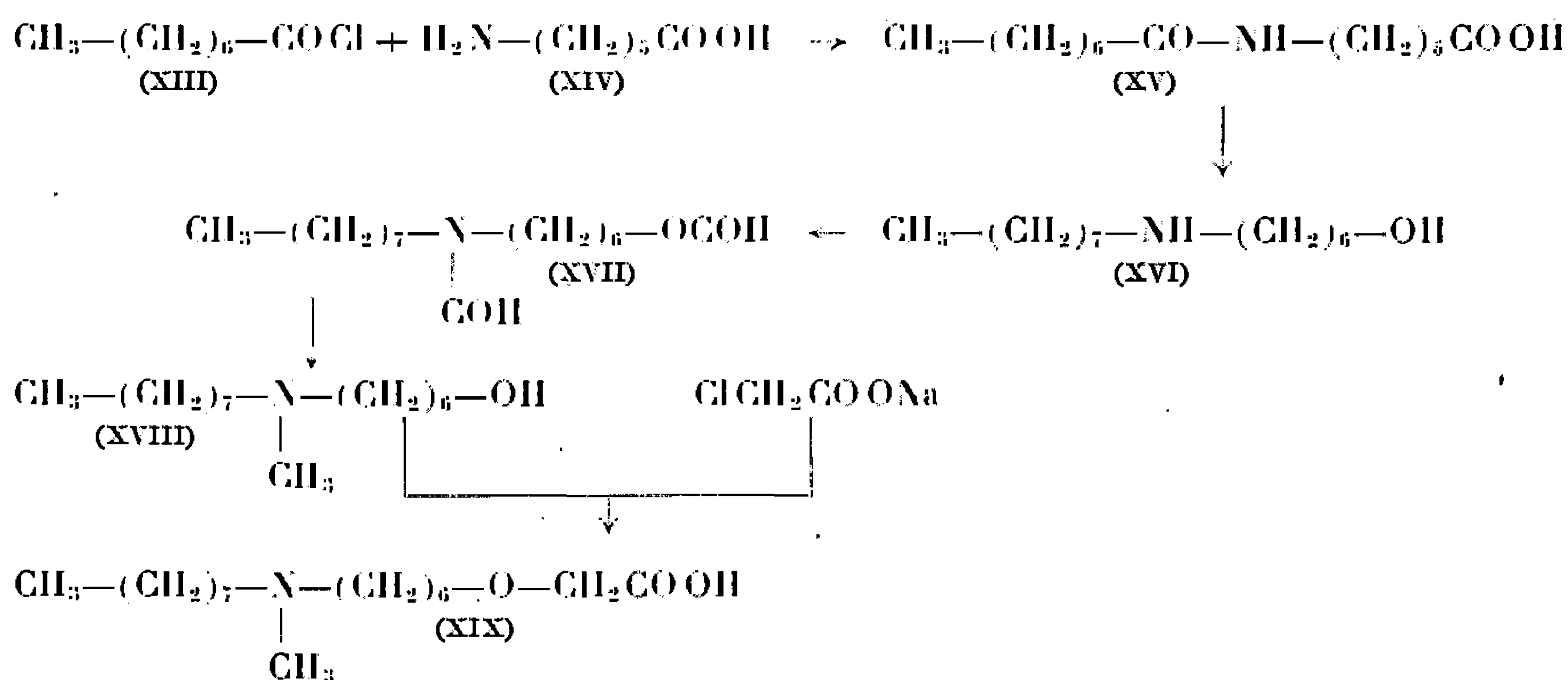


Schéma 3 :



mélange éther de pétrole-éther 2 : 1, est condensé sous forme d'alcoolate avec le chloracétate de sodium au sein du monoglyme [5]. On obtient ainsi l'acide oxa-3 méthyl-10 fluoro-18 octadécanoïque (VII) (Rdt 42 % par rapport à l'alcool ayant réagi).

Acide N-méthyl aza-10 octadécanoïque (XII) (schéma 2). — Après condensation du chlorure du mi-ester azélaïque (IX) avec la méthyloctylamine (VIII) selon Jungermann et coll. [6], l'ester méthylique de l'acide N-méthyl céto-9 aza-10 octadécanoïque (X) ($C_{19}H_{37}O_3N$, n_D^{23} 1,4583; obtenu avec un rendement de 83 % par rapport à l'amine de départ)

est réduit par $LiAlH_4$ [7] en N-méthyl N-octyl amino-9 nonanol-1 (XI) ($C_{18}H_{39}ON$, n_D^{25} 1,4575; Rdt 75 %). Une oxydation chromique [3] ultérieure fournit l'acide N-méthyl N-octyl amino-9 nonanoïque ou N-méthyl aza-10 octadécanoïque (XII) (Rdt 17 %) qui est obtenu sous forme libre par passage sur une colonne de résine échangeuse d'anions (résine basique faible I. R. 45; ester méthylique $C_{19}H_{39}O_2N$, n_D^{25} 1,4499).

*Acide N-méthyl oxa-*3 *aza-*10 *octadécanoïque* (XIX) (schéma 3). — Par condensation du chlorure de l'acide octanoïque (XIII) avec l'acide ω-amino-hexanoïque (XIV) [6], l'acide N-octanoyl amino-6 hexanoïque (XV) ($C_{14}H_{27}O_3N$, F 66-67°) est obtenu avec un rendement de 67 % par rapport au chlorure d'acide. Son ester méthylique est réduit [7] par $LiAlH_4$ en N-octyl amino-6 hexanol-1 (XVI) ($C_{14}H_{31}ON$, F 42-43°) avec un rendement de 73 %. Traité par l'acide formique en présence d'anhydride acétique [8], il donne le formiate de N-formyl N-octyl amino-6 hexanyle-1 (XVII) qui, réduit par $LiAlH_4$ [9], fournit le N-méthyl N-octyl amino-6 hexanol-1 (XVIII) [$C_{15}H_{33}ON$, n_D^{23} 1,4595; avec un rendement de 88 % par rapport à l'amino-alcool (XVI)].

Après condensation avec le chloracétate de sodium au sein du monoglyme [5], l'acide oxa-3 N-méthyl N-octyl amino-9 nonanoïque (XIX) est isolé sous forme de chlorhydrate avec un rendement de 31 % par rapport à l'alcool ayant réagi (ester éthylique $C_{19}H_{39}O_3N$, n_D^{27} 1,4540).

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse élémentaire, spectrographie infrarouge et spectrographie de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

[1] F. L. M. Pattison et R. G. Wgolford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2306.

[2] E. Seoane, I. Ribas et N. G. Fandiño, *Ann. real Soc. Esp. Fis. Quim.*, 55, 1959, p. 839.

[3] N. Dinh-Nguyen, *Acta chem. Scand.*, 12, 1958, p. 585.

[4] F. L. M. Pattison, J. B. Stothers et R. G. Woolford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2255.

[5] B. Mayer et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 668.

[6] E. Jungermann, J. F. Gerecht et I. J. Krems, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 172.

[7] W. G. Brown, *Organic reactions*, John Wiley and Son, New York, VI, p. 469; A. L. Morrison, R. F. Long et K. Königstein, *J. Chem. Soc*, 1951, p. 952.

[8] J. C. Scheehan et D. D. H. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1154.

[9] K. E. Hamlin et A. W. Weston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2210.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences, Université de Toulouse,
84, *Grande Rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.)*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les systèmes binaires eau-nitrate de métaux divalents* $M(NO_3)_2$ ($M = Ni, Zn, Mg, Cu, Mn$) *au-dessous de la température ordinaire.* Note (*) de Mlles **Anne-Marie Martre** et **Paulette Pouillen**, présentée par M. René Lucas.

L'étude des systèmes binaires formés par l'eau et les nitrates de nickel, zinc magnésium, cuivre et manganèse décèle la formation probable d'un heptahydrate pour les nitrates de nickel, zinc et magnésium, tandis que dans les mêmes conditions, l'existence de cet hydrate n'est pas observée pour les nitrates de cuivre et manganèse.

Après avoir établi le diagramme du système eau-nitrate de cobalt [1] nous avons appliqué la même méthode expérimentale à l'étude des systèmes binaires formés par l'eau et plusieurs autres nitrates de métaux divalents normalement hexahydratés à la température ordinaire. Les expériences ont été faites pour les compositions allant de l'hexahydrate jusqu'aux solutions très diluées. Certains des résultats relatifs au nitrate de cobalt seront rappelés à titre de comparaison.

Pour les nitrates de nickel, zinc [2], magnésium, deux pics endothermiques apparaissent simultanément, en analyse thermique différentielle par températures croissantes, au cours d'un premier cycle thermique dès le début de l'addition d'eau aux hexahydrates. Comme pour le nitrate de cobalt, nous les désignerons par E et F. Ils sont observés à — 28,5, — 32 et — 31,5°C pour E; — 8, — 13 et — 14,5°C pour F, respectivement pour $M_1 = Ni, Zn, Mg$. Ces températures sont données à ± 1°C à l'exception de — 8°C qui n'est déterminée, pour le nitrate de nickel qu'à ± 2°C.

L'amplitude de F est toujours maximale pour $M_1(NO_3)_2 7H_2O$ et celle de E pour $M_1(NO_3)_2 18H_2O$ si $M_1 = Ni, Zn, Mg$ (et Co).

Pour les trois sels étudiés ici, la succession, sur un même échantillon des cycles thermiques décrits pour le nitrate de cobalt [1] n'a pas permis d'observer la disparition complète de E lorsque la composition est comprise entre celle de l'hexahydrate et celle de l'heptahydrate Sur le diagramme de la figure 1, si l'on représente par JP l'amplitude de E pour un premier cycle, par IP l'amplitude qui correspondrait à un véritable état d'équilibre (effectivement observée pour le nitrate de cobalt au troisième cycle), la succession des cycles ne permet pas d'obtenir IP mais seulement de s'en rapprocher (PI') C'est donc par analogie avec les résultats obtenus pour le nitrate de cobalt qu'on peut annoncer pour ces trois sels l'exis-

tence probable d'un heptahydrate et alors attribuer E à la fusion d'un eutectique glace-heptahydrate et F à la décomposition de l'heptahydrate.

La figure 1 représente le diagramme du système eau-nitrate de magnésium et les graphiques de Tammann de E et F (avec pour l'amplitude des unités arbitraires et différentes pour E et F) Pour la netteté de la figure, l'amplitude de E n'est représentée que pour les compositions voisines de celle de l'eutectique.

Les diagrammes obtenus avec les nitrates de zinc et nickel sont de même type, seules varient les températures de E et F et les valeurs des pourcentages en sel anhydre pour une même formule $M(NO_3)_2xH_2O$.

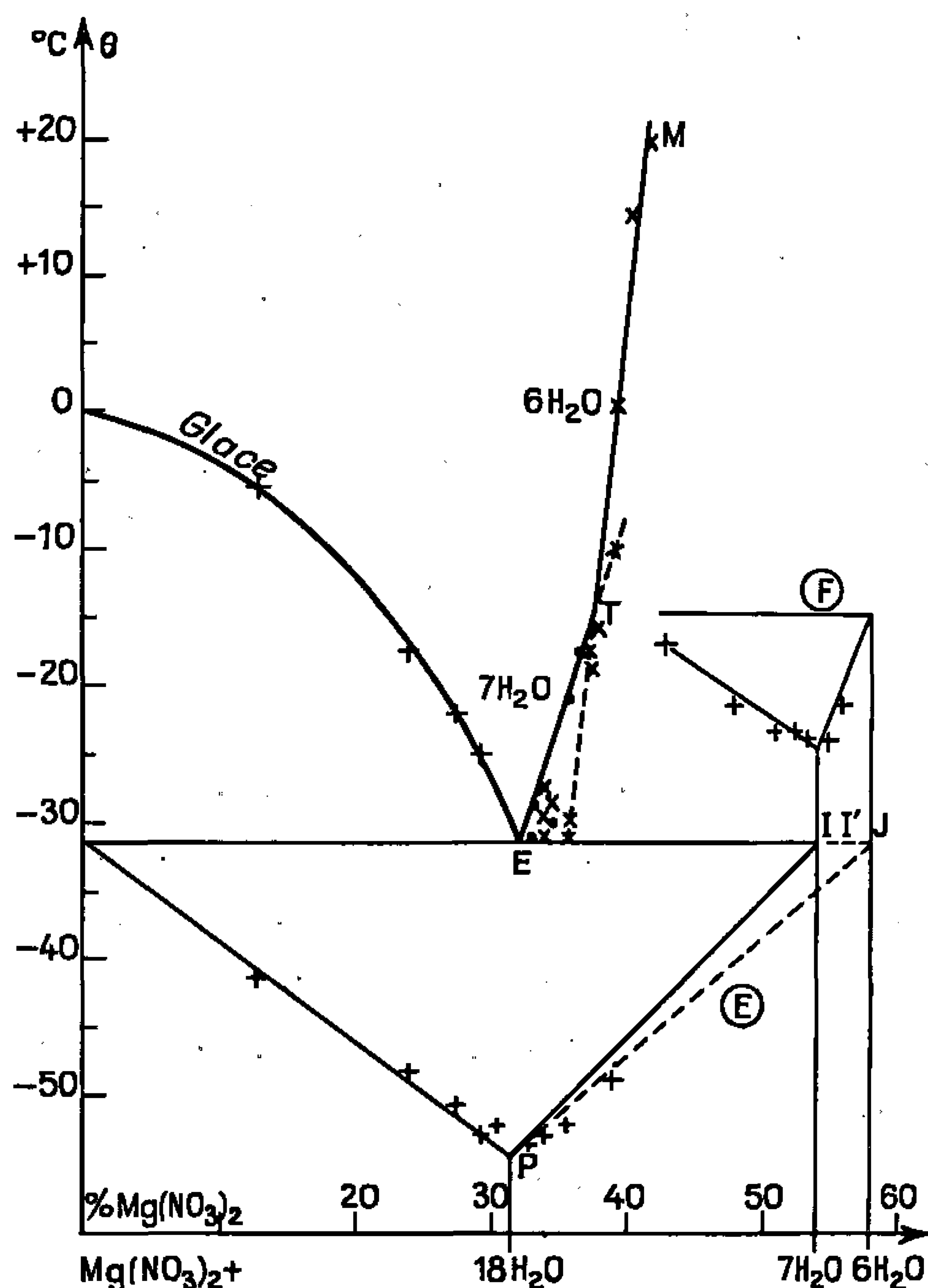


Fig. 1.

+ Points obtenus par analyse thermique différentielle;
× Mesures de solubilité à la température de l'expérience;
● Mesures de solubilité avec refroidissement préalable dans l'azote liquide.

Pour les nitrates de cuivre et de manganèse, l'augmentation de la teneur en eau ne fait toujours apparaître qu'un seul accident thermique (noté E) à $-25^{\circ}C$ pour le sel de cuivre et $-38^{\circ}C$ (températures à $\pm 1^{\circ}C$) pour celui de manganèse. Pour ces deux sels, aucune expérience n'a permis de mettre en évidence la formation d'un hydrate plus riche en eau que l'hexahydrate Il semble alors qu'on puisse attribuer E à la fusion d'un eutectique glace-hexahydrate.

Il faut remarquer que pour le nitrate de cuivre, comme pour celui de manganèse, l'hexahydrate est peu stable à la température ordinaire car

les cristaux fondent dans leur eau de cristallisation au voisinage de 25°C. Pour le nitrate de cuivre, les seules expériences qui ont permis d'observer une variation régulière de l'amplitude de E avec la composition ont été faites à partir de l'hexahydrate préparé par recristallisation à une température voisine de 10°C et conservé à cette température jusqu'au moment de l'expérience. Dans ces conditions, l'amplitude de E est maximale pour $Cu(NO_3)_2\,18\,H_2O$ [36,6 % de $Cu(NO_3)_2$].

Ces résultats sont représentés sur la figure 2.

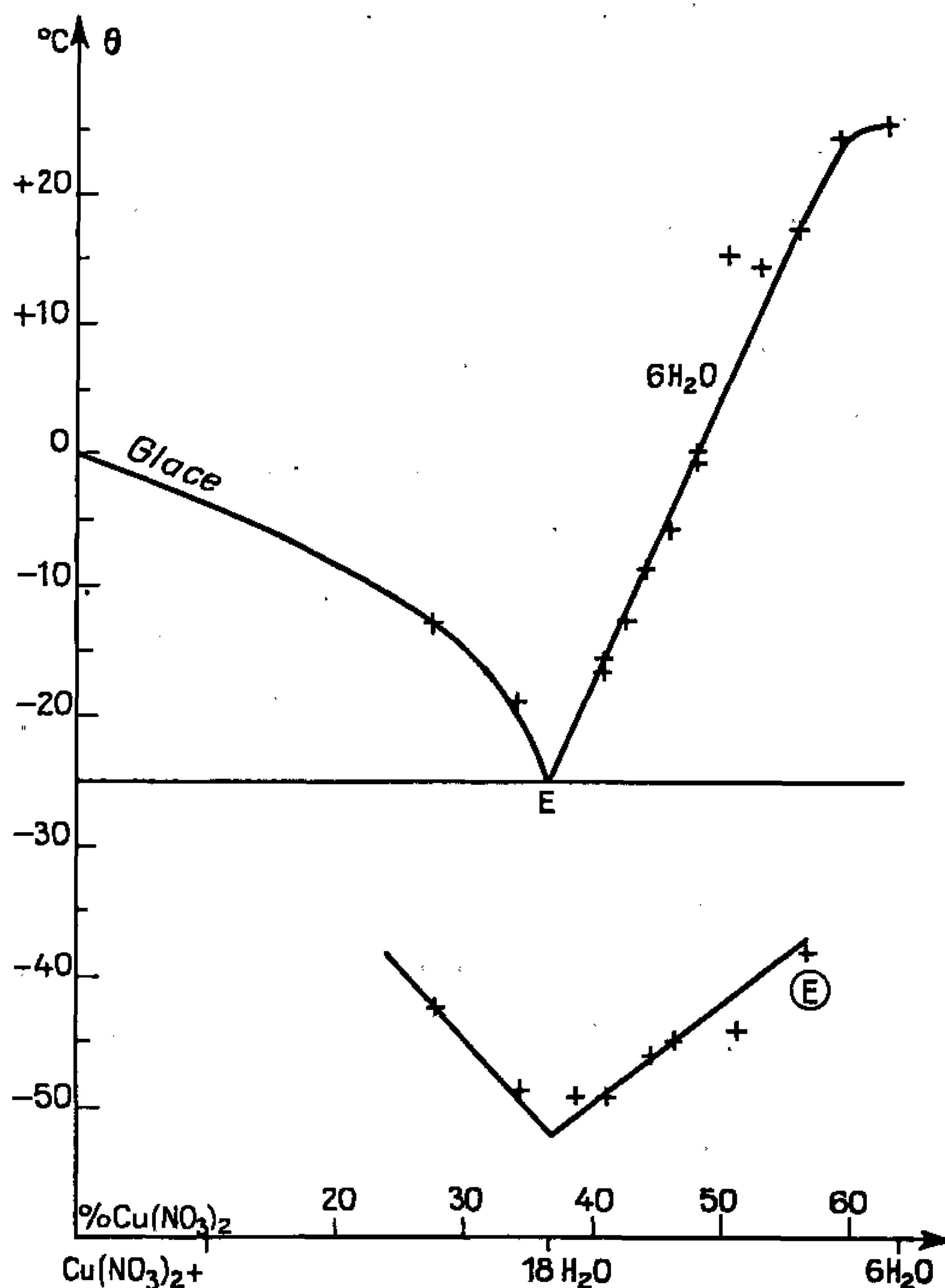


Fig. 2.

Ainsi les accidents thermiques désignés ici par E et F sont caractéristiques d'une teneur en eau supérieure à celle correspondant à l'hexahydrate. Ils avaient été confondus initialement avec des transformations d'hexahydrate ([3]). L'ennéahydrate annoncé dans les publications antérieures [([4]) à ([7])] n'a donc pas été trouvé.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) P. Pouillen et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 12, 1965, p. 3738.
([2]) P. Pouillen, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1965.
([3]) P. Pouillen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3318.
([4]) R. Funk, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 20, 1899, p. 393.
([5]) A. Sievert et W. Petzold, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 205, 1932, p. 113.
([6]) A. Sievert et L. Schrerner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 219, 1934, p. 105.
([7]) W. Ewing, Brandner, Slichter et Griesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933. p. 4822.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des phases riches en* Ca_3N_2 *dans le binaire* Ca_3N_2-Si_3N_4. Note (*) de MM. **Yves Laurent** et **Jean Lang**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons poursuivi l'étude du binaire Ca_3N_2-Si_3N_4 pour les régions riches en nitrure de calcium. Deux phases sont identifiées, un nitrure ternaire Ca_4SiN_4 dont nous avons précisé le domaine d'existence entre 1050 et 1180°C et une solution solide de nitrure de silicium dans le nitrure de calcium, étudiée entre 950 et 1180°C.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit les nouvelles phases qu'on peut mettre en évidence par réaction à l'état solide, à haute température, entre les nitrures de calcium et de silicium. Outre les réactions de formation de ces nouveaux composés, nous avions étudié le domaine d'existence de deux d'entre eux dans les régions où x (nombre de moles Si_3N_4 pour 100 moles de mélange) est supérieur à 20.

Le présent travail concerne, entre 1050 et 1180°C, les systèmes pour lesquels $0 \leqq x \leqq 20$. Nous avons étudié en fonction de la température, les domaines de stabilité relatifs à une solution solide de nitrure de silicium dans le nitrure de calcium et à la phase III à laquelle nous attribuons la formule Ca_4SiN_4 par analogie avec le composé Be_4SiN_4 décrit par Rabenau et Eckerlin [2].

Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment : chauffage sous azote, en tube scellé d'acier inoxydable, des mixtes étudiés. Les durées de chauffage de 24 h sont nécessaires pour obtenir, après réaction, une bonne cristallisation des produits. Les spectres Debye-Scherrer ont été obtenus avec la radiation K_α du cuivre.

Étude de la phase III. — L'analyse radiocristallographique des produits obtenus à 1050°C confirme, comme nous l'avons déjà signalé [1], l'influence de la composition des mélanges sur la durée du chauffage nécessaire à l'obtention des équilibres à cette température. Pour $x < 20$, on n'observe plus après 24 h de chauffe, ni les nitrures initiaux ni le nitrure ternaire $Ca_5Si_2N_6$ (phase II) dont nous avons montré la formation primaire dès 600°C par action de Ca_3N_2 sur Si_3N_4 et qui peut être détecté, toutes conditions restant égales, dans les mélanges pour lesquels $20 \leqq x \leqq 50$.

La valeur de x égale à 20 marque la limite du domaine monophasé correspondant à la phase III et nous avons vérifié que ce résultat n'était pas modifié pour une durée de chauffage de 48 h. Ce domaine s'étend jusqu'à $x = 17,5$ valeur à partir de laquelle apparaissent les raies du nitrure de calcium.

Pour les produits obtenus à 1180°C, les valeurs de x correspondant aux limites supérieures et inférieures sont respectivement égales à 12,5 et 8,7. La phase III possède donc un domaine très incliné dont les sections à 1050

et 1180°C correspondent à des intervalles de composition qui ne se recouvrent pas. Nous avons vérifié par des expériences effectuées à 1120°C que les frontières du domaine étaient sensiblement rectilignes dans l'intervalle de température exploré. En effet les points b_1 ($x = 12,5$) et b_2 ($x = 16,6$) de la figure 1 correspondent à des mixtes où, respectivement, les composés Ca_3N_2 et $Ca_5Si_2N_6$ ne se manifestent à l'analyse radiocristallographique, que par leur seule raie $I/I_0 = 100$ dont l'intensité apparaît très faible. Nos expériences ayant montré qu'il était possible, dans ces conditions, de détecter une phase dont la proportion dans le mélange était de 2-2,5 %, nous avons estimé la valeur de x correspondant

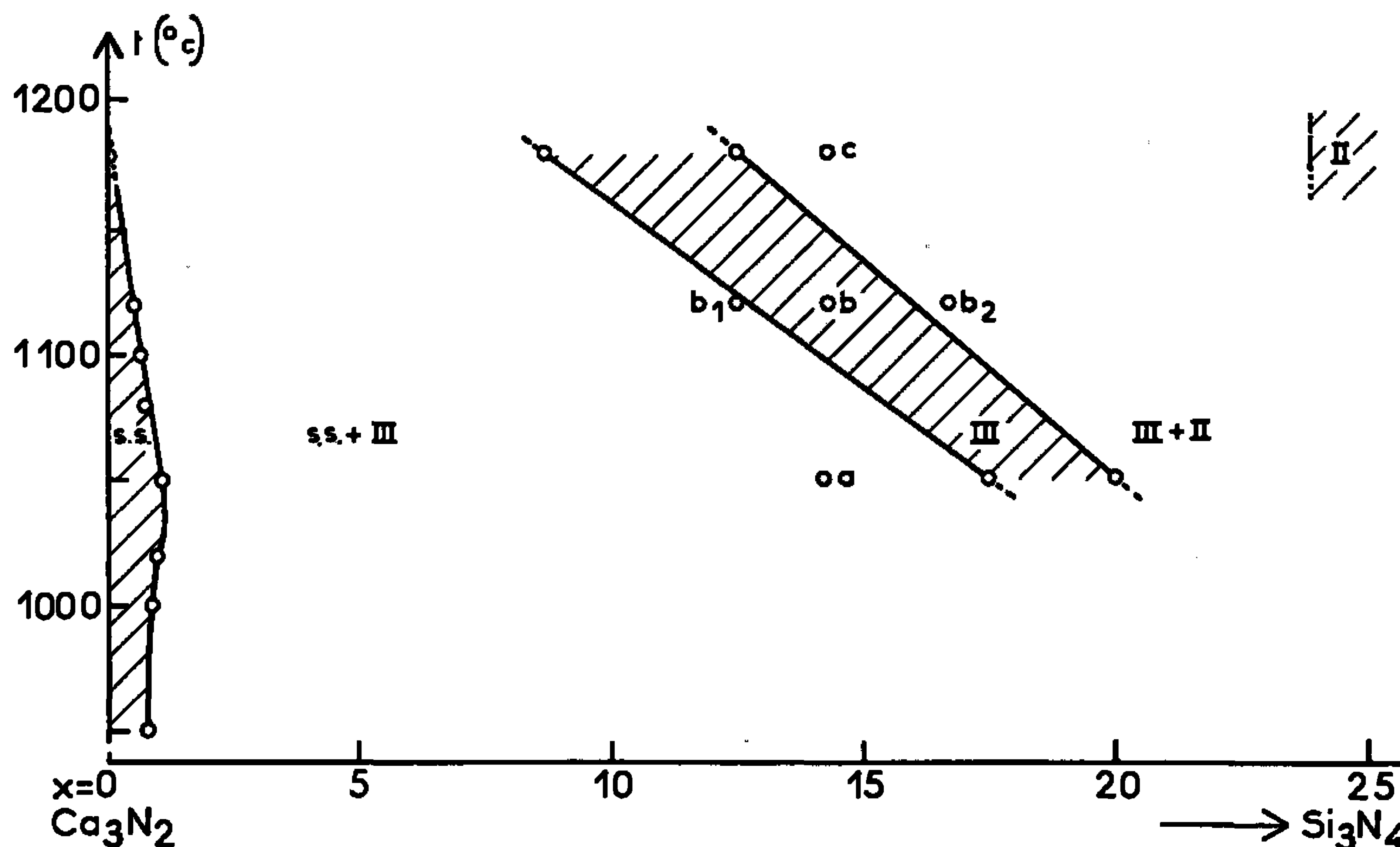


Fig. 1.

à la frontière du domaine et déterminé graphiquement ce même point en supposant celle-ci rectiligne. Voici les résultats :

b_1: $x = 12,9$ (calc.), 12,7 (graph.),
b_2: $x = 16,2$ (calc.), 16 (graph.).

La figure 1 résume l'ensemble de ces données.

Par chauffage à des températures successivement égales à 1050, 1120 et 1180°C, de mixtes pour lesquels $12,5 < x < 17,5$ (par exemple $x = 14,3$; points *a*, *b*, *c*, *fig.* 1), on traverse aisément, avec variation concomitante du nombre de phases, le domaine correspondant au composé Ca_4SiN_4. Le passage inverse par recuit est, sinon impossible, du moins extrêmement lent. Le traitement pendant 400 h à 1050°C du mélange biphasé *c* n'apporte aucune modification de l'aspect ni du spectre Debye-Scherrer de ce produit.

Étude de la solution solide. — En deçà du domaine que nous venons de définir, on observe une région biphasée dans laquelle Ca_3N_2 est présent à l'état de solution solide avec le nitrure de silicium.

Une vérification complète (à paraître ultérieurement) de la structure proposée par Stackelberg et Paulus ([6]) pour Ca_3N_2-β, nous a permis d'indexer les six raies extrêmes du spectre en retour du diagramme Debye-Scherrer :

$h^2+k^2+l^2$.	h, k, l.	I_{obs}.	$\Phi = \pi - 2\theta$ (°) (K_{α_1}-Cu).
218	12 7 5, 11 9 4	f	15,10
216	14 4 2, 12 6 6, 10 10 4	m	18,65
206	14 3 1, 13 6 1, 11 9 2, 11 7 6, 10 9 5	F	30,90
200	14 2 0, 10 10 0, 10 8 6	m	36,45
198	14 1 1, 13 5 2, 10 7 7, 9 9 6	m	38,10
194	13 4 3, 12 7 1, 12 5 5, 11 8 3, 9 8 7	m	41,30

Les calculs conduits selon les méthodes de Cohen et Hess [([3]), ([4])] et recoupés selon Bradley et Jay ([5]) pour Ca_3N_2-β pur, ont été effectués sur ordinateur I. B. M. 1620. Le paramètre de la maille cubique est $a = 11{,}473$ Å. Sa variation en fonction de la composition a été déterminée

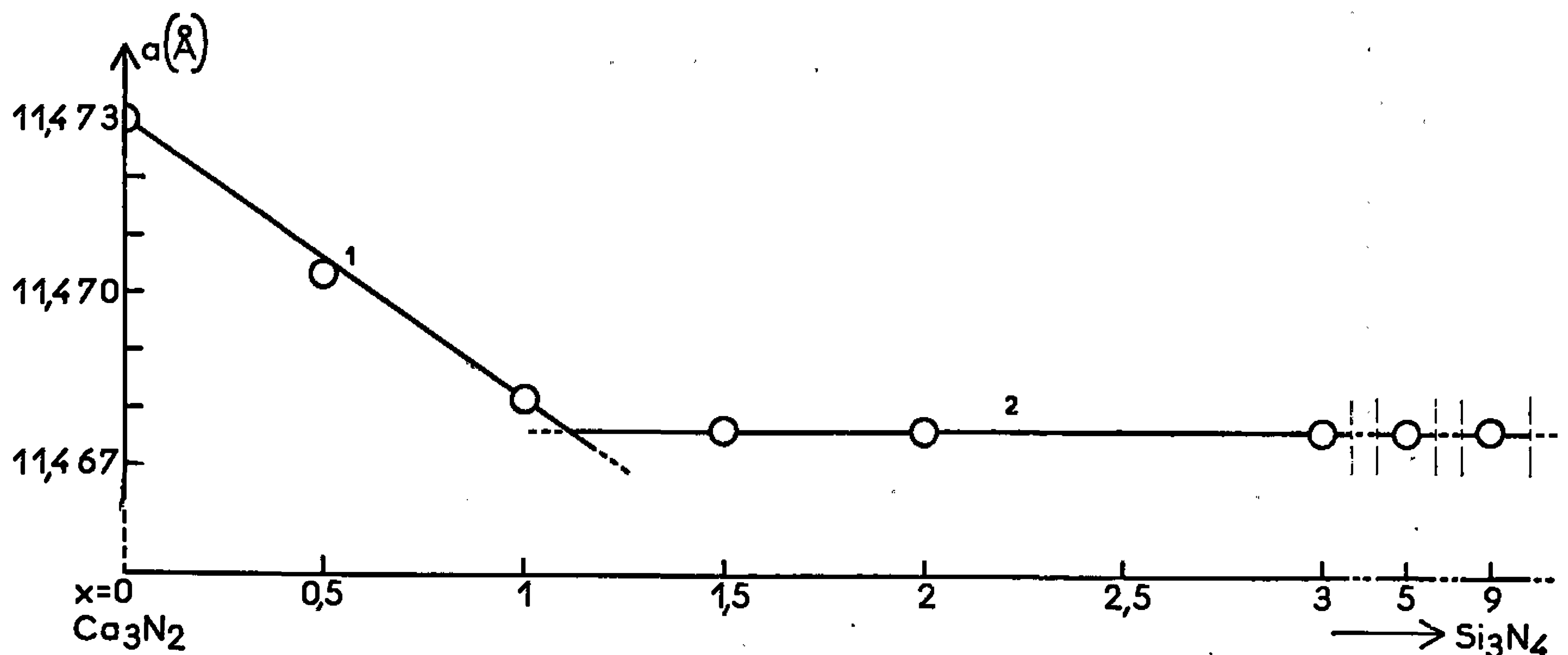


Fig. 2.

avec les mêmes éléments du spectre Debye-Scherrer. Le paramètre décroît par enrichissement de la solution solide en nitrure de silicium comme l'indique la courbe 1 de la figure 2.

A 1050°C, pour $x \geq 1{,}5$, on obtient des systèmes biphasés grâce auxquels nous avons déterminé graphiquement la limite de la solution solide à cette température : $x = 1{,}12$ (*fig.* 2, courbe 2).

Cette limite a été précisée de façon analogue pour diverses températures. Nous avons utilisé des mélanges où $x = 1{,}5$ ou 2, tous biphasés après un chauffage de 24 h. Nous avons vérifié, pour certains de nos points, que des variations de composition du mélange initial et des durées de chauffe ne modifiaient pas les résultats obtenus.

La solution solide de nitrure de silicium dans le nitrure de calcium correspond à un domaine très étroit (*fig.* 1). La teneur en nitrure de silicium croît de façon sensiblement linéaire jusqu'à un maximum ($x \simeq 1{,}15$) quand la température décroît de 1180° à 1040°C environ. En dessous de cette température, nos expériences poursuivies jusqu'à 950°C, montrent

que le pourcentage de nitrure de silicium décroît légèrement mais semble se stabiliser autour d'une valeur correspondant à $x = 0,8$.

A 1180°C nous n'observons dans nos mélanges, aucune variation du paramètre par rapport au nitrure de calcium pur. La difficulté d'effectuer des mesures précises dans cette région ne nous permet pas d'affirmer que la solution solide n'existe plus. Il est possible, en effet, que son domaine d'existence se prolonge jusqu'au point de fusion, situé seulement au voisinage de 1195°C selon Antropoff et Falk (7) ou de 1200°C selon Moissan (8).

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) Y. Laurent et J. Lang, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 103.
(2) A. Rabenau et P. Eckerlin, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 106; *Spec. Ceram. Proc. Symposium Brit. Ceram. Research. Assoc. Stoke on Trent.*, 1959, p. 136.
(3) M. U. Cohen, *Rev. Se. Instr.*, 6, 1935, p. 68 et 7, 1936, p. 155.
(4) J. B. Hess, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 209.
(5) A. J. Bradley et A. H. Jay, *Proc. Phys. Soc. London*, 44, 1932, p. 563.
(6) M. v. Stackelberg et R. Paulus, *Z. Phys. Chem.*, 22, 1933, p. 305.
(7) A. von Antropoff et E. Falk, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 187, 1930, p. 405.
(8) H. Moissan, *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 497; *Ann. Chim. Phys.*, 18, n° 7, 1899, p. 318.

(*Laboratoire de Chimie minérale C, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparations et propriétés morphologiques de poudres de protoxyde de cobalt.* Note rectificative (*) de MM. **Jean Amiel**, **Michel Figlarz** et Mlle **Geneviève Bugeac**, présentée par M. Paul Pascal.

A la Note parue [1] sous le même titre, il y a lieu d'apporter les rectifications suivantes :

Page 3513, dans le tableau,

au lieu de	409	419	423	*lire*	205	210	210
	118	123	125		60	60	65
	–	220	–		–	110	–
	–	160	–		–	80	–
	–	135	–		–	70	–

Lignes 27 à 30 du texte, *au lieu de* Pour les trois échantillons CoO NCPC/220°C/H_2], [Co$(OH)_2$/400°C/CO_2] et [Co$(OH)_2$/400°C/vide] les valeurs calculées et les surfaces mesurées ne diffèrent que par un facteur 1,5 (pour les autres ce facteur est de 3 et 6), *lire* Pour les cinq échantillons les valeurs calculées et les surfaces sont du même ordre de grandeur.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

[1] *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3512.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de chaleurs de mélange inférieures à* 10^{-2} cal *dans un microcalorimètre E. Calvet.* Note (*) de MM. **Pierre Callot** et **Jean Fouvry**, présentée par M. Georges Champetier.

Description d'un dispositif permettant de mesurer des chaleurs de mélange de liquides jusqu'à 10^{-3} cal dans un microcalorimètre Calvet. Étalonnage du microcalorimètre par décharge de condensateur.

Nous avons cherché à utiliser un microcalorimètre Calvet pour mesurer les chaleurs de dilution de solutions de polymères. L'ordre de grandeur des effets thermiques, imposé par les dimensions des cellules et la nature des solutions, est 10^{-3} cal.

Pour atteindre cette sensibilité, nous avons remplacé le galvanomètre ordinaire par un galvanomètre Sefram G. S. 4 de sensibilité 3.10^{-10} A/mm. La sensibilité de l'ensemble est alors de $1{,}83.10^{-7}$ cal.mm^{-1}.s^{-1}.

A cette sensibilité il apparaît des variations du zéro, déjà signalées et étudiées par Thonvenin et Rousseau ([2]). Pour les supprimer nous avons d'une part rendu l'enveloppe du calorimètre étanche à l'air et d'autre part amélioré la stabilité thermique de la pièce thermostatée. Il nous a été possible de réduire les variations de température dues à la régulation à moins de 0°,1 avec une période comprise entre 1 et 2 mn. Nous n'avons pas pu mesurer de dérive de la température moyenne.

Dispositif de mélange. — Dans la plupart des cellules destinées à la mesure de chaleurs de mélange, déjà mises au point à l'Institut de Microcalorimétrie de Marseille ([3]), les liquides sont contenus, avant mélange, dans deux compartiments. Au moment du mélange, le liquide de l'un des compartiments est chassé dans l'autre par du mercure qu'on laisse entrer dans le premier. Ce type de cellule présente l'inconvénient de nécessiter une commande mécanique à partir de l'extérieur, d'où, lors de la manipulation, un dégagement de chaleur aléatoire dans la cellule. La commande mécanique suppose également un passage à travers la cellule, dont il est difficile d'assurer l'étanchéité rigoureuse.

Nous avons fait l'essai à blanc d'une cellule inspirée de celle de D. Barès ([3]); les deux compartiments contenaient du benzène pur. Le dégagement d'énergie à l'ouverture variait de 4 à 8.10^{-3} cal.

Pour réduire ces variations aléatoires du dégagement d'énergie nous avons réalisé une cellule sans traversée matérielle, dont l'énergie d'ouverture varie de 2,6 à $2{,}8.10^{-3}$ cal.

La commande de l'ouverture et du mélange est réalisée par aimant permanent qui retient la soupape en position fermée.

Remplissage et fonctionnement. — La cellule est retournée, bouchon B_S en dessous, bouchon B_1 enlevé pour le chargement.

Le volume de mercure contenu dans C_1, toujours le même, est égal au volume de liquide contenu dans C_2. Les volumes de liquide et de mercure sont déterminés de manière à éviter tout espace vapeur dans la cellule fermée.

Lorsque le chargement est terminé nous fermons incomplètement B_1 et portons l'ensemble de la cellule à une température légèrement supérieure à celle du calorimètre avant de fermer B_1. Après retournement et mise en place dans le calorimètre, le contenu de la cellule se trouve en légère dépression ce qui assure l'étanchéité des bouchons de téflon.

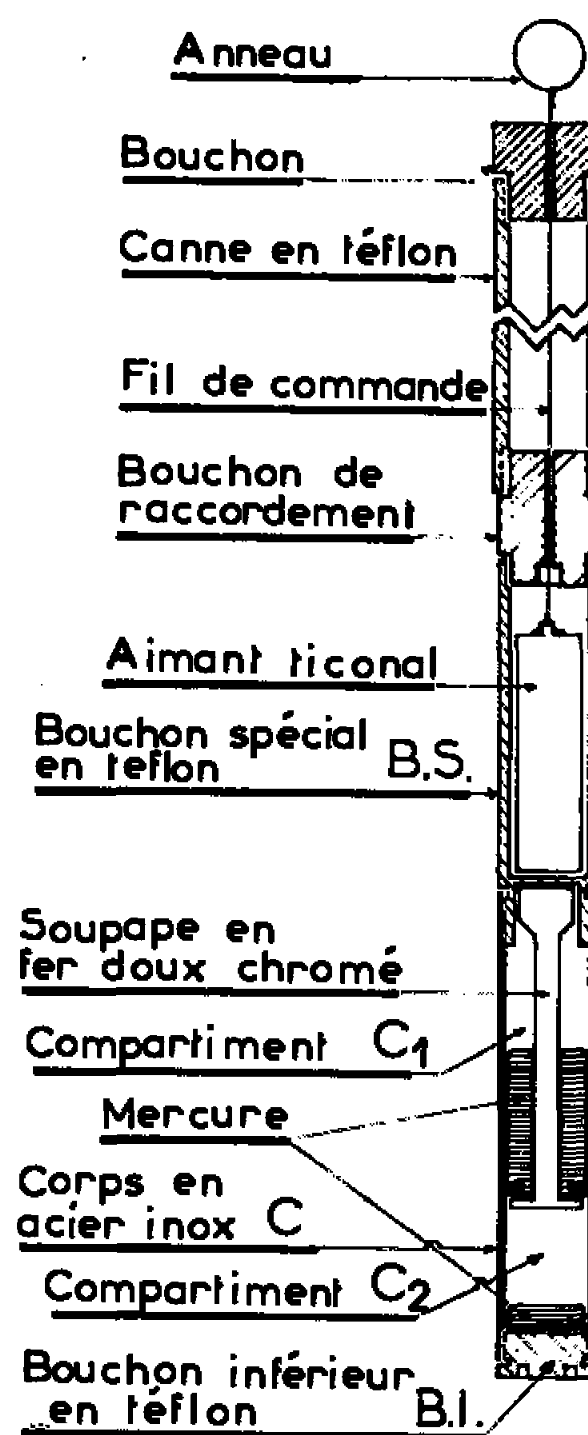


Fig. 1. — Schéma et description de la cellule.

Après stabilisation, on écarte l'aimant. La soupape insuffisamment retenue, tombe dans le compartiment 2 libérant le mercure. Le profil de la soupape est étudié pour assurer une bonne étanchéité entre les compartiments et une chute rapide, mais régulière, de la soupape et du mercure lors de l'ouverture.

Étude des phénomènes thermiques et magnétiques liés à l'ouverture. — Nous appelons effet à blanc l'ensemble des phénomènes enregistrés lorsqu'on provoque le mélange de deux volumes de solvant pur initialement contenus dans les deux compartiments de la cellule.

Les thermogrammes de la figure 2 montrent que le zéro du calorimètre n'est pas le même avant et après l'expérience. Le décalage est de 2 mm dans le sens exothermique. Nous avons attribué cet effet à la différence de fuite thermique entre la cellule fermée et ouverte. Le calcul d'aire du thermogramme est fait par rapport au zéro final moyennant une légère correction.

La différence de forme de l'enregistrement au début de l'expérience, fonction de la polarité de l'aimant, est due à un phénomène d'induction électromagnétique dans le circuit des couples, lié au déplacement de l'aimant. Dans l'un des cas la déviation est confondue avec la déviation principale.

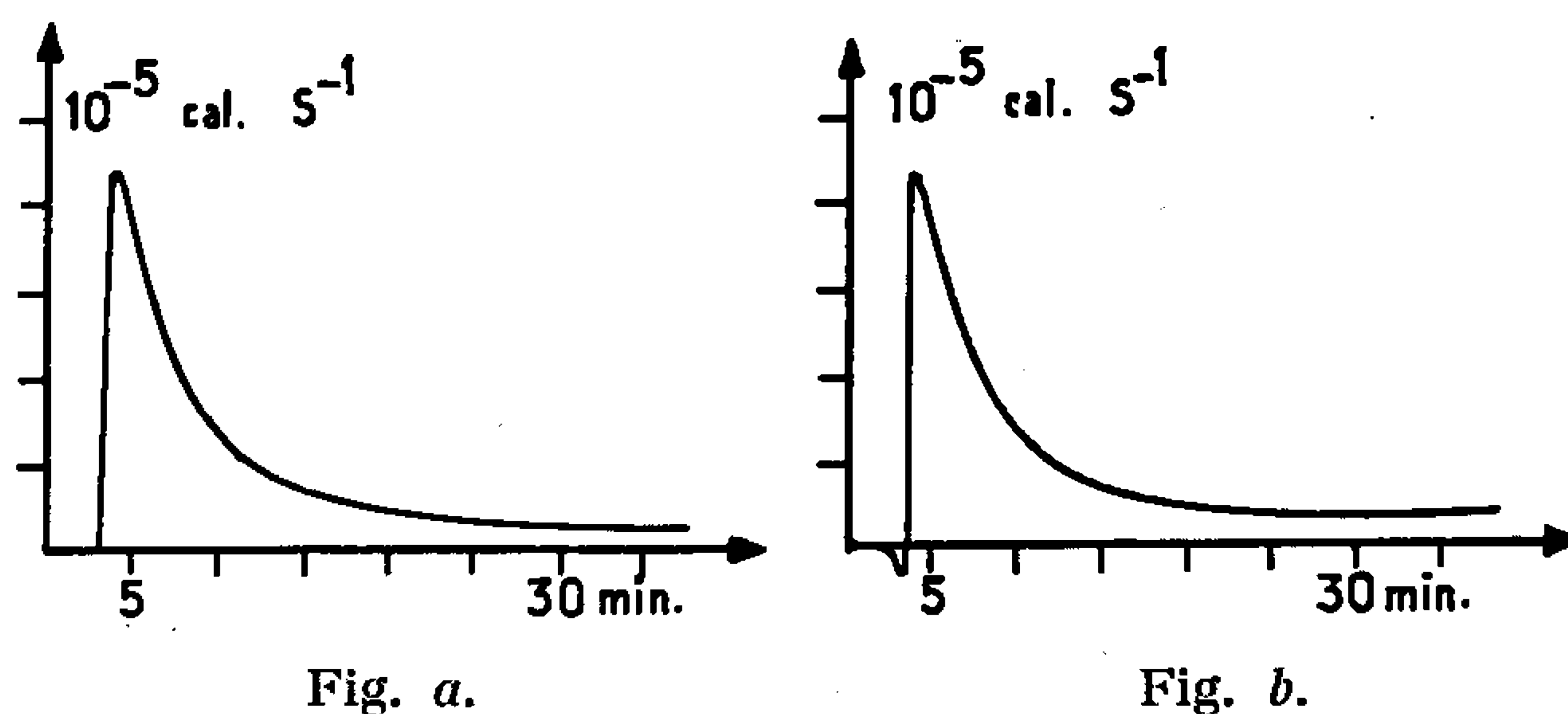


Fig. *a*. Fig. *b*.

Fig. 2. — Thermogrammes d'effets à blanc obtenus avec la même cellule et le même aimant:
a, pôle Sud face à la soupape;
b, pôle Nord face à la soupape.

Les phénomènes d'origine magnétique, liés au déplacement de l'aimant ont été étudiés séparément à l'aide d'une cellule normalement chargée, dont la soupape était calée en position fermée.

La déviation instantanée, due au phénomène d'induction, est suivie d'une déviation d'origine thermique qui dans le cas ci-dessus est de même sens que la déviation initiale. Nous attribuons ces dégagements et absorptions de chaleur à l'effet magnétocalorique.

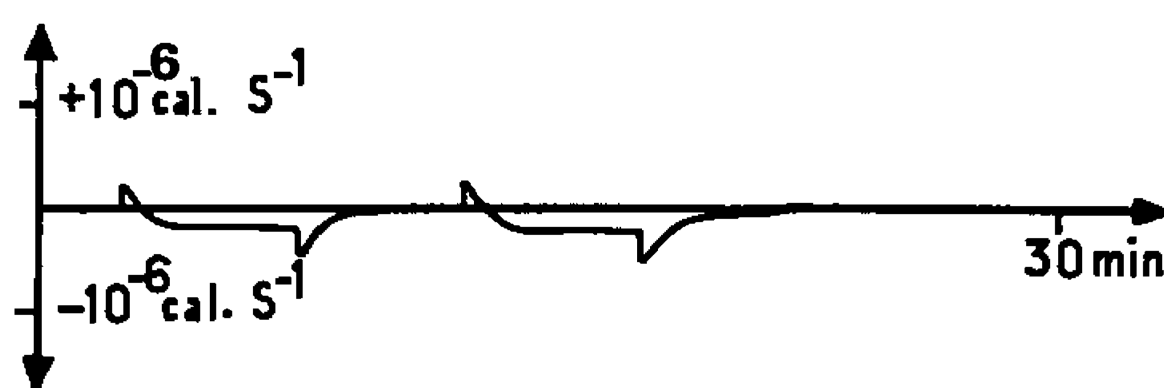


Fig. 3. — Arrachements et descentes successifs de l'aimant soupape calée.

Reproductibilité. — Les résultats obtenus avec la même cellule, la même soupape et le même aimant dans le même circuit sont reproductibles.

Cellule n° 1	H = 2,7 . 10^{-3} cal ± 10^{-4} cal
» n° 2	H = 2,4 . 10^{-3} cal ± 10^{-4}

L'écart entre deux cellules est à attribuer à la différence de poids entre les deux soupapes utilisées.

Étalonnage. — Les étalonnages ont été faits en utilisant l'effet Joule dans une cellule de même forme mais contenant de l'huile fluide.

Nous avons utilisé d'abord la méthode classique (1) et mesuré la déviation produite par un dégagement de chaleur constant à l'intérieur de la cellule.

En outre pour reproduire aussi exactement que possible les conditions d'expérience lors de l'étalonnage, nous avons utilisé la décharge d'un condensateur étalon de 10,05 μF dans une résistance placée dans la cellule. Nous avons réalisé ainsi des dégagements de chaleur connus à 0,5 % près, variables de 3.10^{-3} à 15.10^{-3} cal et dont la durée est réglée par le choix de la résistance. Pour éviter la dissipation d'une partie de l'énergie sous forme d'étincelle, le courant de décharge est établi par un contacteur ultrarapide.

Dans ces conditions la reproductibilité est de 1 %, la majeure partie des écarts provenant de la relative instabilité du calorimètre à cette sensibilité.

Le résultat, soit 182 mm^2 pour 10^{-3} cal avec une vitesse de déroulement de 2 mm/mn, concorde avec celui de l'étalonnage continu ($1,83.10^{-7}$ cal.mm^{-1}.s^{-1}).

En outre un étalonnage par 5.10^{-3} cal ne demande que 30 mn, donc beaucoup moins qu'un étalonnage classique.

Conclusion. — Nous avons pu avec cette cellule mesurer des chaleurs de dilutions positives et négatives de quelques millicalories. Nous avons opéré sur des solutions quasi athermales de polystyrènes dans le benzène ainsi que sur des solutions de paraffines à longues chaînes (très peu solubles). Dans les deux cas les thermogrammes sont reproductibles.

Pour les interpréter il est nécessaire de tenir compte d'un effet de désorbtion après dilution du soluté retenu par les parois de la cellule.

Ce phénomène est lent ce qui permet de le séparer de l'effet de dilution, quasi instantané.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie et thermogenèse*, Masson et Cie, Paris, 1956.

(2) Y. Thouvenin et A. Rousseau, *Utilisation du Microcalorimètre Calvet aux grandes sensibilités* (*Colloque international C.N.R.S. de Microcalorimétrie*, Marseille, juillet 1965).

(3) C. Cachet, *Thèse de Thermogenèse : Contribution à l'étude des chaleurs de mélange des binaires*, Marseille, 1964; D. Bares, E. Calvet, P. Goursot, J. Metzger et A. Peneioux, *Enthalpies de Mélange du Thiazole dans divers solvants* (*Colloque international C.N.R.S. de Microcalorimétrie*, juillet 1965, Marseille); E. Calvet et H. Prat, *voir* (1).

(Collège Scientifique Universitaire, École Supérieure de Chimie, rue des Frères-Lumière, Mulhouse, Haut-Rhin.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de l'oximation de cétones aliphatiques par calorimétrie différentielle.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Werner Wolf** et **Heinz Herzog**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de vitesse, les grandeurs d'activation et les chaleurs de la réaction d'oximation ont été mesurées pour 11 méthylcétones aliphatiques. Bien que la réaction étudiée se comporte comme une réaction simple du second ordre, cette apparente simplicité est mise en doute en raison des difficultés d'interprétation des résultats.

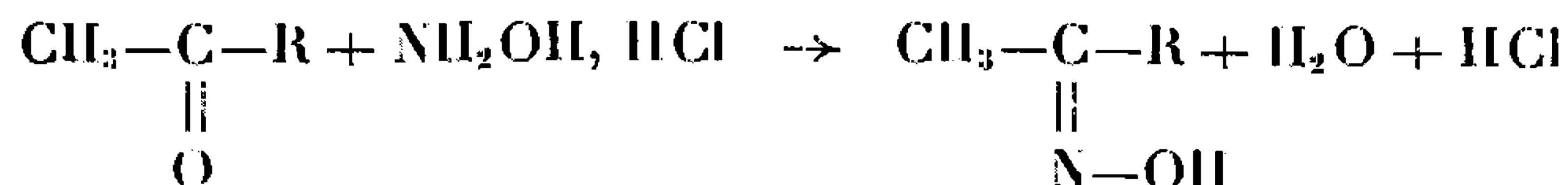
L'oximation des cétones aliphatiques a souvent été étudiée, mais l'extrême sensibilité des mécanismes réactionnels de cette réaction aux effets de solvant et d'acidité a conduit à des interprétations qui ne paraissent pas définitives.

Les travaux effectués sont souvent très limités du point de vue cinétique [(1) à (12)]. Généralement la réaction est considérée comme du second ordre; peu de grandeurs d'activation sont connues.

A l'emploi des techniques usuelles, dosage redox [(1), (3), (5), (7), (8), (9)] ou acide-base (11), spectroscopie (10) et polarimétrie (6), nous avons préféré la méthode calorimétrique utilisée en régime dynamique. Cette technique nous permet, outre l'acquisition des données cinétiques la mesure des chaleurs de réaction et de dilution de la cétone dans le milieu.

Conditions expérimentales. — Le calorimètre différentiel jumelé (CDJ 1) mis au point dans notre laboratoire de Sarrebrück (12) a été modifié pour ces travaux. Le milieu réactionnel consiste en un mélange éthanol-eau (50 % en volume) tamponné à pH 5,0 par de l'acide citrique + citrate de sodium (généralement 0,1 mole.l^{-1}, sauf indication contraire).

Les essais cinétiques ont été effectués à 16, 23 et 30°C ± 0,°01. Pour des concentrations en cétone variant entre 5.10^{-3} et 4.10^{-2} mole.l^{-1}, le chlorhydrate d'hydroxylamine est dans chaque expérience à concentration égale ou supérieure (rapport variant de 1 à 5). Dans ces conditions opératoires, la réaction obéit à l'équation stœchiométrique suivante :



$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + NH_2OH, HCl \rightarrow CH_3-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-R + H_2O + HCl$$

Résultats cinétiques et thermodynamiques. — Pour la plupart des cétones, nous avons vérifié en modifiant les concentrations initiales que la réaction est d'ordre 1 par rapport à chaque réactif et que la constante de vitesse est indépendante de la concentration du tampon. Lors de ces essais, la chaleur de réaction reste également constante.

Le tableau I rassemble les résultats relatifs à l'oximation de 11 méthyl-cétones aliphatiques étudiées dans les conditions expérimentales décrites.

Les chaleurs de dissolution ΔH_D des cétones, dans le même milieu, déterminées préalablement à l'étude de l'oximation, figurent également dans ce tableau I, pour des raisons de commodité de présentation.

TABLEAU I.

Étude des cétones aliphatiques CH_3—CO—R.
Constantes d'oximation et chaleurs de dissolution.

R.	T (°C).	Constantes de vitesse. — k (*) (l.mole⁻¹.s⁻¹).	Chaleurs de réaction. — $-\Delta H_R$ (*) (cal.mole⁻¹).	$-\overline{\Delta H}_R$ (**).	Chaleurs de dissolution. — ΔH_D (cal.mole⁻¹).
Me	16	1,67	6 040	6 010	342
	23	2,34	6 010		
	30	3,23	5 990		
Et	16	0,765	5 900	5 800	735
	23	0,995	5 750		
	30	1,345	5 750		
n-Pr	16	0,513	6 100	6 100	1 260
	23	0,676	6 120		
	30	0,876	6 100		
i-Pr	16	0,207	6 020	6 040	1 070
	23	0,261	5 990		
	30	0,323	6 130		
n-Bu	16	0,486	5 900	5 860	1 810
	23	0,616	5 870		
	30	0,787	5 820		
i-Bu	16	0,128	6 730	6 630	1 700
	23	0,175	6 640		
	30	0,209	6 535		
s-Bu	16	0,0672	6 730	6 590	1 530
	23	0,0860	6 300		
	30	0,108	6 650		
t-Bu	16	0,0101	6 250	6 380	1 680
	23	0,0128	6 100		
	30	0,0167	6 800		
n-Pent	16	0,487	6 380	6 340	2 370
	23	0,619	6 300		
	30	0,773	6 350		
n-Hex	16	0,474	6 250	6 250	2 960
	23	0,600	6 230		
	30	0,750	6 280		
néo-Hex	16	0,474	6 280	6 230	2 800
	23	0,682	6 190		
	30	0,847	6 230		

(*) Moyenne de plusieurs essais effectués à la même température; erreur maximale : $\pm$ 2 % sur k et $\pm$ 4 % sur ΔH_R.
(**) Moyenne de tous les essais effectués avec la même cétone.

Discussion des résultats. — Dans le tableau II, nous avons groupé les grandeurs d'activation calculées pour ces méthylcétones en les juxtaposant à celles obtenues par F. W. Fitzpatrick et J. D. Gettler (9) pour quatre composés communs à l'aide d'une méthode iodométrique mais dans un milieu très différent (solvant, tampon, pH).

TABLEAU II.

Oximation des cétones Me—CO—R.
Grandeurs thermodynamiques d'activation.

R.	Nos valeurs. Solvant : éthanol-eau (50 %). Tampon : citrate de sodium. pH 5,0.			Valeurs de F. W. Fitzpatrick et de J. D. Gettler (9). Solvant : eau Tampon : phosphate de sodium. pH 7,0.		
	$\Delta\Delta S^{\neq}$.	$\Delta\Delta H^{\neq}$.	$\Delta\Delta G^{\neq}$.	$\Delta\Delta S^{\neq}$.	$\Delta\Delta H^{\neq}$.	$\Delta\Delta G^{\neq}$.
Me	0	0	0	0	0	0
Et	6,4	1 390	490	4,5	1 600	300
n-Pr	8,2	1 710	730	–	–	–
i-Pr	14,3	2 940	1 290	6,3	2 600	800
n-Bu	10,5	2 320	780	–	–	–
i-Bu	13,6	2 460	1 550	7,1	3 200	1 100
s-Bu	16,2	2 840	1 940	–	–	–
t-Bu	20,2	2 920	3 070	7,1	4 300	2 300
n-Pent	11,2	2 560	760	–	–	–
n-Hex	11,3	2 540	800	–	–	–
néo-Hex	11,8	2 780	720	–	–	–

$\Delta\Delta S^{\neq}$ exprimé en cal. mole^{-1} (degré)$^{-1}$.
$\Delta\Delta H^{\neq}$ et $\Delta\Delta G^{\neq}$ exprimés en cal. mole^{-1}.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans l'introduction, les conditions de milieu font que ni les valeurs absolues ni les variations relatives des constantes de vitesse ou des grandeurs d'activation ne permettent d'aboutir à une quelconque corrélation entre ces deux séries ou entre ces séries et la structure des composés. En particulier nos tentatives d'obtention de relations linéaires d'énergie libre ou de relations isocinétiques ont été des échecs.

Les difficultés d'interprétation des résultats de la littérature subsistent d'ailleurs même lorsqu'on cherche à séparer les effets de structure des effets de milieu.

En réalité le schéma mécanistique de cette réaction est plus complexe que ces études cinétiques ne le laissent apparaître. Il est probable que dans certains cas les grandeurs (k et ΔH_R) mesurées ne sont en fait que des constantes apparentes résultant d'une suite de plusieurs réactions consécutives non négligeables d'un point de vue de cinétique formelle.

Une résolution plus poussée de ce système réactionnel est actuellement en cours à l'aide d'un nouveau calorimètre (CDJ 2) plus sensible et adapté aux réactions plus rapides.

(*) Séance du 25 juillet 1966.
(1) A. OLANDER, *Z. Phys. Chem.*, 129, 1927, p. 1.
(2) J. B. CONANT et P. D. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2881.
(3) L. RUZICKA et J. B. BUIJS, *Helv. Chim. Acta*, 15, 1932, p. 8.
(4) F. H. WESTHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1962.
(5) G. VAVON et P. ANZIANI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 6, 1939, p. 949.
(6) G. H. STEMPEL et G. S. SCHAFFEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1158.
(7) R. JACQUEMAIN et P. GALLIOT, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 105.
(8) R. JACQUEMAIN et P. GALLIOT, *Ann. Chim.*, (12), 1, 1946, p. 262.
(9) F. W. FITZPATRICK et J. D. GETTLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 530.
(10) W. P. JENCKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 475.
(11) P. G. KLETZKE, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1363.
(12) W. WOLF, *Thèse de Doctorat*, Sarrebrück, 1957.

(Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Effet de solvant dans les mélanges d'eau et de méthanol.* Note (*) de MM. **René Gaboriaud** et **Robert Schaal** présentée par M. Georges Champetier.

Dans les mélanges eau-méthanol, les indicateurs aminés se trouvent fortement solubilisés, ce qui entraîne la diminution du pK des acides chargés correspondants.

Des études systématiques effectuées dans les mélanges d'eau et de méthanol [([1]) à ([4])] ont montré que le pK des acides chargés BH^+ passe par un minimum aux environs de 75 % de solvant organique, sans que ce comportement ait pu être interprété de façon quantitative. Comme, d'autre part, le potentiel chimique standard des composés à l'état moléculaire varie avec leur solubilité, nous avons cherché à relier ces deux données en utilisant un certain nombre d'indicateurs « solides » dont nous avons mesuré le pK et la solubilité dans les mélanges d'eau et de méthanol. Pour déterminer les constantes d'acidité, nous avons utilisé la méthode spectrophotométrique classique qui consiste à suivre l'ionisation d'un indicateur en présence de quantités variables d'acide fort. Nous avons choisi l'acide chlorhydrique et tracé systématiquement les diagrammes $1/(\varepsilon - \varepsilon_i) = f(c)$ et $1/(\varepsilon - \varepsilon_m) = f(1/c)$ qui permettent, pour chaque milieu, de vérifier le choix des coefficients d'absorption ε_m et ε_i caractéristiques des formes moléculaires et ionisée de l'indicateur. Nous avons constaté que ces coefficients varient régulièrement avec la composition du solvant : les spectres d'absorption gardent sensiblement le même aspect depuis l'eau jusqu'au méthanol mais l'intensité des bandes varie parfois très fortement. Par exemple la bande moléculaire de la dichloro-2.4 aniline fait plus que doubler d'intensité en passant de l'un à l'autre milieu. On ferait donc une erreur importante en ne déterminant les coefficients que dans les milieux extrêmes comme c'est l'usage dans les méthodes de fonction d'acidité. Les diagrammes nous ont toujours conduits à des droites dont la pente permet le calcul des constantes (*cf.* tableau I). Nous avons contrôlé ceux de ces résultats qui se situent dans le domaine d'acidité convenable en mesurant le taux d'ionisation des indicateurs dans le tampon oxalate, dont le pH a été déterminé avec précision ([1]). Les deux méthodes de calcul donnent des valeurs concordantes entre elles et avec les valeurs de Bates ([2]) relatives à la métanitraniline. Les mesures de solubilité ont été effectuées par titrage spectrophotométrique après dilution de solutions saturées à 20°C (*cf.* tableau II). Pour tous les composés étudiés la solubilité augmente plus de 100 fois en passant de l'eau au méthanol.

Interprétation. — L'ion $CH_3OH_2^+$ peut être négligé devant H_3O^+, même dans les milieux riches en alcool [([1]), ([3])] et la réaction se réduit à



$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+.$$

Le calcul des coefficients de distribution conduit alors, en confondant pour l'eau activité et fraction molaire, à

$$pK = pK_{H_2O} + \log \frac{c(\text{sat.eau})}{c(\text{sat.S})} - \log N_{H_2O} + \log \frac{d(H_3O^+)}{d(BH^+)}.$$

En première approximation on peut admettre que le rapport des coefficients de distribution des deux ions de même charge est voisin de 1 et calculer, en négligeant le terme correspondant, le pK des indicateurs dans les divers mélanges. La figure montre la comparaison entre pK observés et calculés pour les méta- et paranitraniline : l'écart entre les deux courbes reste inférieur à 0,1 jusqu'à 90 % de méthanol.

TABLEAU I.

	% MeOH.								
	0.	16,4.	29,5.	43,2.	58,2.	74,6.	87,7.	93,9.	100.
(1).....	2,76	2,69	2,55	2,31	2,22	2,15	2,26	2,63	3,7
(2).....	2,00	1,80	1,60	1,38	1,12	0,96	1,08	1,47	2,55
(3).....	2,41	2,28	2,00	1,76	1,58	1,40	1,51	1,74	2,92
(4).....	1,05	0,82	0,54	0,23	0,0	—0,1	0,0	0,29	1,47
(5).....	3,3	3,12	2,91	2,57	2,23	1,98	2,01	2,20	3,20
(6).....	7,30	7,10	6,86	6,50	6,15	5,91	6,01	6,13	–

(1) para-aminoazobenzène; (2) dichloro-2.4 aniline; (3) métanitraniline; (4) paranitraniline; (5) jaune de beurre; (6) triméthylpyridine.

TABLEAU II.

$-\log c\,(\text{sat.}) = f(\%\ \text{MeOH})$.

	% MeOH.								
	0.	16,4.	29,5.	43,2.	58,2.	74,6.	87,7.	93,9.	100.
(1).....	3,76	3,30	2,70	2,02	1,38	0,73	0,64	0,64	0,54
(2).....	2,56	2,19	1,78	1,21	0,67	0,11	—0,20	—0,35	—0,47
(3).....	2,20	2,05	1,78	1,43	1,04	0,79	0,48	0,34	0,20
(4).....	2,52	2,31	2,00	1,59	1,18	0,86	0,65	0,52	0,41
(5).....	5,80	5,30	4,61	3,79	3,06	2,37	1,93	1,70	1,52

Nous avons observé la même concordance dans les milieux eau-isopropanol comme le montre le tableau III où l'on a utilisé la formule ci-dessus pour calculer le pK rapporté à l'eau. Cette concordance justifie l'abandon des termes concernant les ions et montre que le minimum de pK résulte de la superposition de deux effets : l'addition d'alcool stabilise la molécule B en la solubilisant, ce qui renforce l'acidité de l'acide conjugué BH^+ alors que la dilution, en diminuant l'activité de l'eau, provoque l'effet inverse sur le pK.

TABLEAU III.

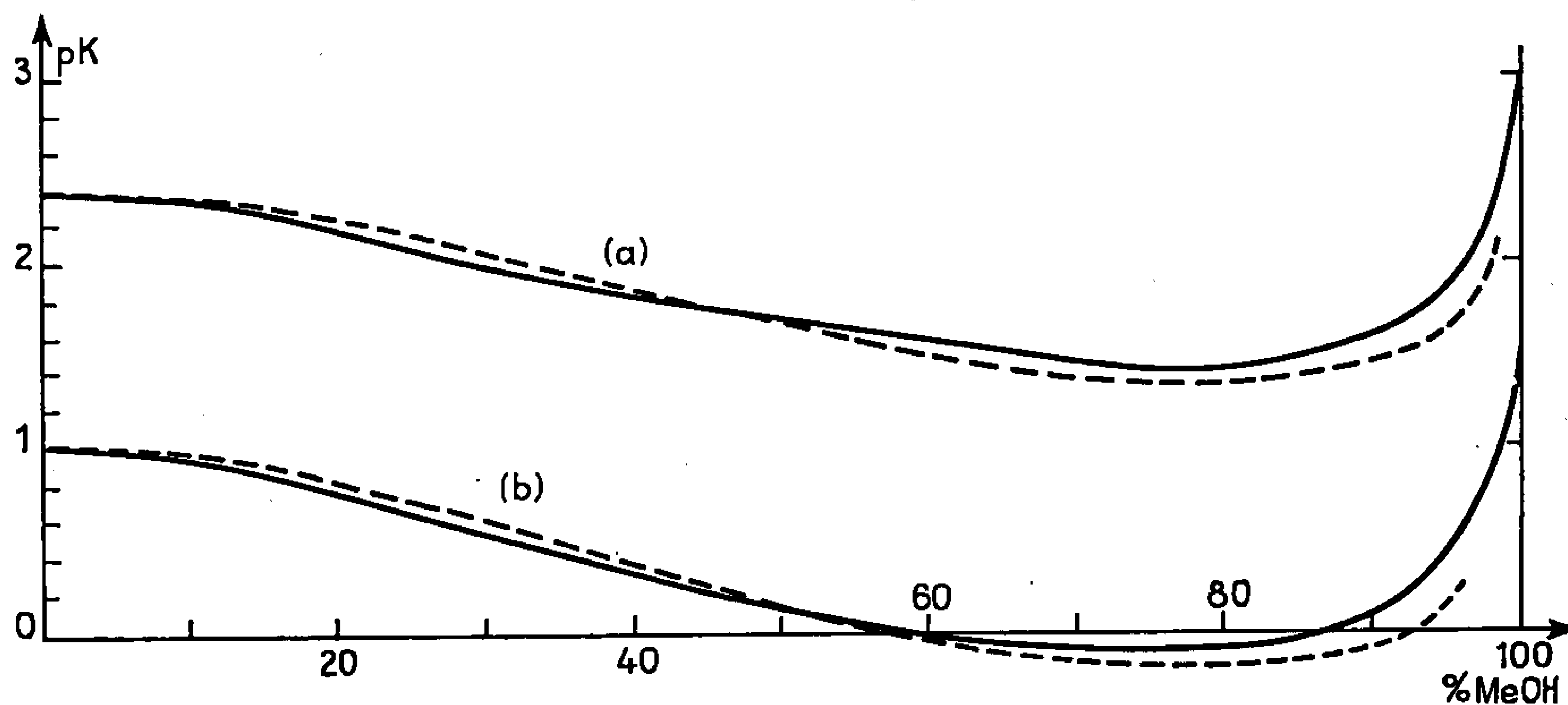
	% ROH.									
	0.	24,6.	34.	42,4.	52,3.	62,7.	73,8.	86,3.	93,5.	100.
pK exp..........	2,41	1,76	1,48	1,26	1,13	1,00	1,00	1,08	1,24	2,7
$-\log c$ (sat.).....	2,27	1,62	1,34	1,02	0,90	0,75	0,64	0,47	0,30	0,05
pK (H_2O) calculé..	2,41	2,37	2,35	2,42	2,38	2,34	2,38	2,42	2,48	–

Cependant la formule ci-dessus ne donne pas satisfaction avec les autres indicateurs étudiés et l'interprétation de leur comportement nécessite l'analyse des courbes de solubilité. L'interprétation la plus simple de la solubilisation consiste à admettre l'équilibre



$$\text{X (solide)} + n\,\text{ROH} \rightleftharpoons \text{X}' \text{ (solvaté par ROH)},$$

où la forme X′ devient rapidement prépondérante. Nous avons estimé l'activité du méthanol à partir des courbes de tension de vapeur données



(*a*) Métanitraniline; (*b*) Paranitraniline.
Trait plein : courbe expérimentale; pointillé : courbe calculée.

par les tables internationales et constaté que dans de nombreux cas les diagrammes

$$\log c\,(\text{sat.}) = f(\log a_{\text{MeOH}})$$

étaient constitués de points alignés sur des droites de pentes entières. On obtient ainsi :

$n = 3$ pour les méta- et paranitraniline, trinitro-2.4.6 aniline;

$n = 4$ pour les dichloro-2.4 aniline et dinitro-2.5 phénol;

$n = 6$ pour le jaune de beurre.

En analysant les courbes de solubilité au moyen de l'équilibre ci-dessus on peut donner une expression plus générale des constantes d'acidité, applicable aux réactifs de solubilité non mesurable. A la réaction écrite sous la forme.



$$\text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O} + p\,\text{ROH} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (solvatés)}$$

il correspond

$$\text{pK}_{\text{exp}} + \log(\text{H}_2\text{O}) + p\log(\text{ROH}) = \text{Cte}$$

dans les milieux mixtes suffisamment riches en méthanol (25 % au moins). Les diagrammes

$$pK_{exp} + \log N_{H_2O} = f(a_{MeOH})$$

conduisent effectivement à des points sensiblement alignés et l'on en tire :

$p = 2$ pour le para-aminoazobenzène;

$p = 3$ pour les méta-, para, et dichloro-2.4 aniline;

$p = 4$ pour le jaune de beurre.

Ce même calcul appliqué aux valeurs de la littérature donne : $p = 2$ pour l'ammoniac et l'aniline, $p = 3$ pour les amino-1 alcanes et la N-méthylaniline, $p = 4$ pour la N, N-diméthylaniline. Si l'on porte sur un même diagramme l'ensemble des courbes de pK des indicateurs du type BH^+ on constate que, bien qu'elles aient la même allure générale, ces courbes sont loin d'être parallèles et peuvent être classées en trois familles qui correspondent aux trois valeurs du paramètre p. Le parallélisme à l'intérieur de chaque famille n'est qu'approché par suite d'effets secondaires. L'étude du comportement relatif des dichloro-2.4 aniline et métanitraniline est assez intéressante : ces deux indicateurs présentent des courbes d'acidité parallèles correspondant au même indice $p = 3$ alors que l'indice de solvatation méthanolique du premier est plus élevé. Les substituants provoquent donc la fixation d'une molécule supplémentaire de méthanol à la fois sur la molécule et sur l'ion qui est lui aussi stabilisé par l'alcool.

Une étude analogue des acides non chargés AH dans les mêmes milieux eau-méthanol montre que la conjugaison des deux effets précédents permet d'interpréter leur comportement.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) C. L. DE LIGNY, P. F. M. LUYKX, M. REHBACH et A. A. WIENECKE, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 699, 713 et 731.

(2) E. E. SAGUER, R. A. ROBINSON et R. G. BATES, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A, 68, 1964, p. 305.

(3) J. KOSKIKALLIO, *J. Suomen Kemistilehti*, B, 30, 1957, p. 111.

(4) A. L. BACARELLA, E. GRUNWALD, H. P. MARSHALL et E. L. PURLEE, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 747.

(*Laboratoire de Chimie IV*,
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiel de membranes de verre dans l'électrolyte* NaCl-KCl-AgCl *fondu*. Note (*) de M. **Jean Hladik**, Mlle **Monique Saunier** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Georges Champetier.

Le potentiel de diverses membranes de verre a déjà été étudié dans les sels fondus [(1) à (4)]. Nous avons utilisé au cours du présent travail des membranes de verre pyrex et vycor, ainsi qu'une membrane de quartz.

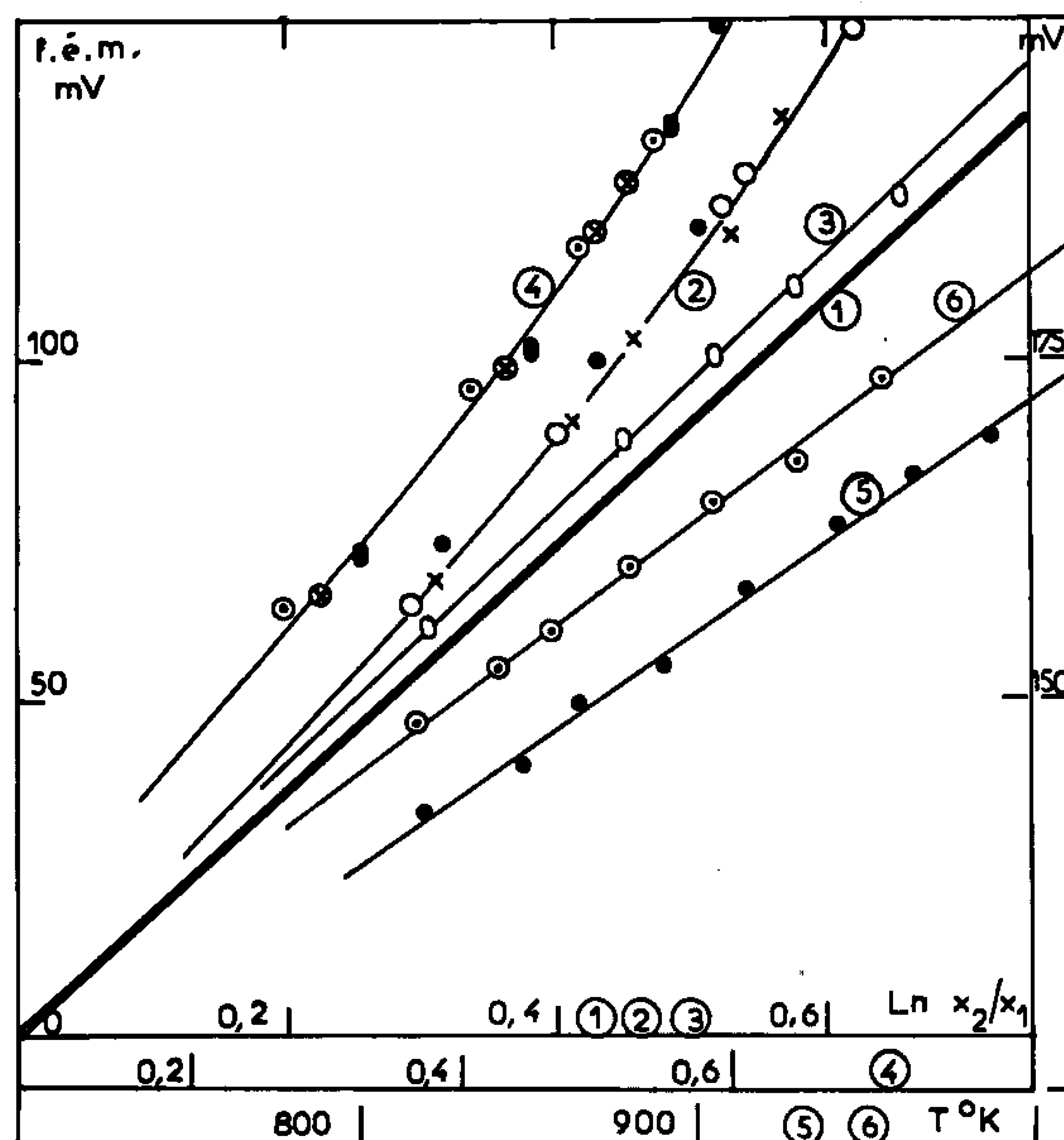


Fig. 1. — Force électromotrice de la pile de concentration.

Courbe 1 : Potentiel théorique de Nernst; T = 920°K.

» 2 : Vycor : ● x_1 = 0,127, T = 919°K; ⊙ x_1 = 0,126, T = 918°K; × x_1 = 0,129, T = 921°K.

» 3 : Quartz : O x_1 = 0,123, T = 945°K.

» 4 : Pyrex : ⊙ x_1 = 0,127, T = 928°K; ⊗ x_1 = 0,125, T = 928°K; ● x_1 = 0,125, T = 928°K.

» 5 : Vycor : Température variable, x_1 = 0,127, x_2 = 0,518.

» 6 : Pyrex : Température variable, x_1 = 0,127, x_2 = 0,542.

Pour déterminer les potentiels de membrane, nous mesurons la f. é. m. de la pile de concentration :

Ag/AgCl (x_1, dans NaCl-KCl/Membrane de verre/AgCl (x_2) dans NaCl-KCl/Ag.

Les deux compartiments de la pile sont en contact ionique par l'intermédiaire de la membrane de verre qui est d'une épaisseur de 1 mm. L'électrolyte NaCl-KCl est un mélange équimoléculaire.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans la figure 1. Les f. é. m. sont mesurées 20 mn après l'adjonction de chlorure d'argent dans le bain. On obtient, à partir de ces résultats, les potentiels de membrane par différence entre les potentiels expérimentaux et les potentiels théoriques de Nernst. Le calcul de ces derniers est aisé puisqu'on a montré que pour le bain utilisé et dans la gamme des concentrations en AgCl expérimentées, les activités peuvent être confondues avec les concentrations [(3), (5)]. On remarque (*fig.* 1) que dans le cas du quartz, il n'apparaît pas de potentiel de membrane.

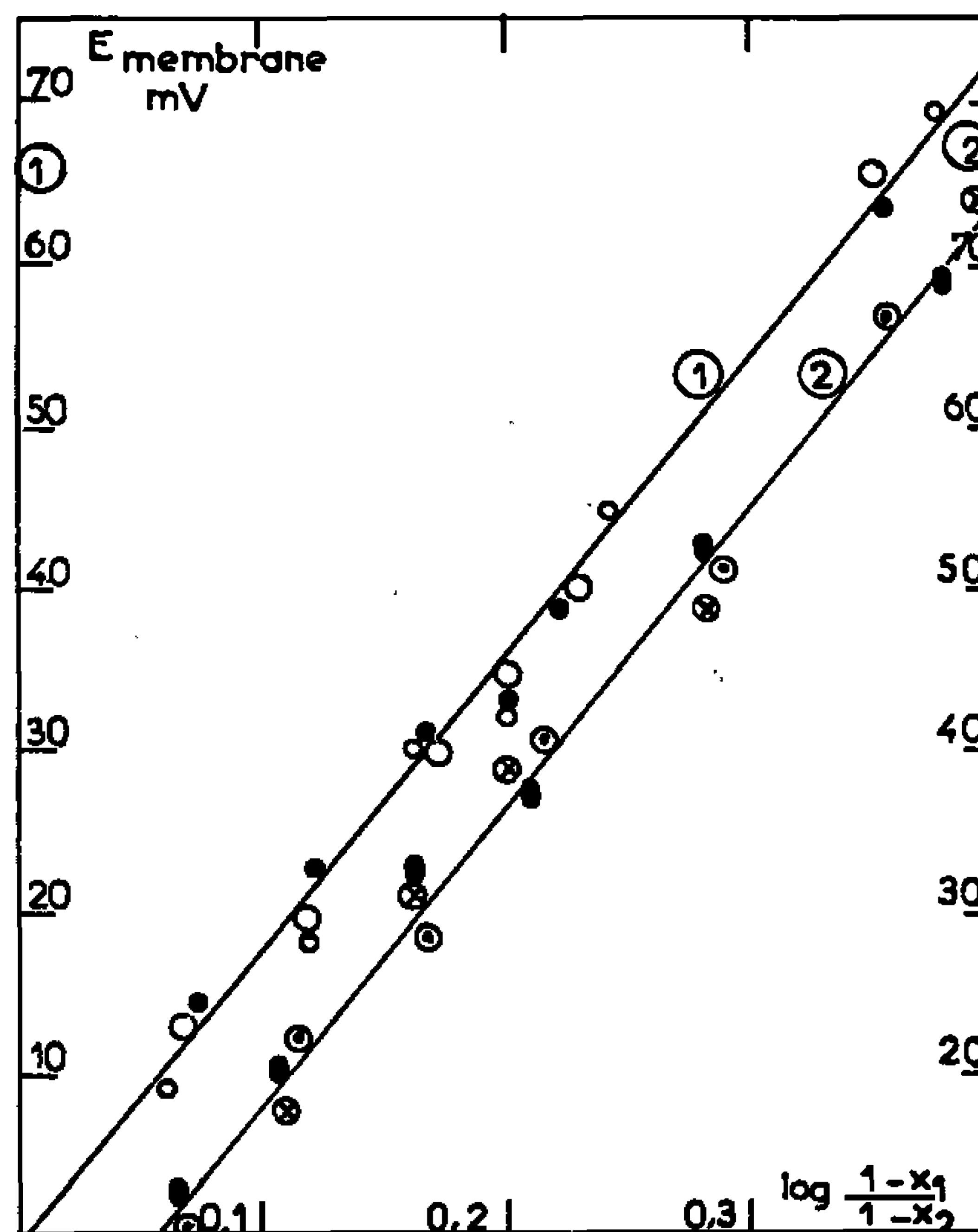


Fig. 2. — Potentiel de membrane en fonction de log $(1-x_1)/(1-x_2)$.
Courbe 1 : Vycor; Courbe 2 : Pyrex.

L'interprétation des résultats expérimentaux semble délicate étant donné les incertitudes actuelles concernant certains phénomènes électriques dans les verres [(6), (7)]. Il nous a semblé intéressant de reprendre des théories déjà vérifiées lors de l'étude des potentiels des membranes de verre dans les solutions aqueuses. Le potentiel de membrane étant la somme des potentiels d'interface et de diffusion, on peut calculer chaque terme en tenant compte des hypothèses de G. Eisenman (8) concernant les échanges d'interface et en reprenant le calcul thermodynamique des potentiels de diffusion [(9), (10)].

Pour une membrane d'épaisseur L, située entre les abscisses [O, L], on obtient pour expression du potentiel de membrane comportant l'échange d'ions monovalents :

$$E_m = \frac{RT}{F} \sum_{i,k} \mathrm{Ln} \left[\frac{a_k^{\frac{1}{n}}(O_-) + K_{ik}^{\frac{1}{n}} a_i^{\frac{1}{n}}(O_-)}{a_k^{\frac{1}{n}}(L_+) + K_{ki}^{\frac{1}{n}} a_i^{\frac{1}{n}}(L_+)} \right]^n + \frac{RT}{F} \int_{O_+}^{L_-} \sum_k t_k \, d(\mathrm{Ln}\, a_k) = E_{\mathrm{int}} + E_{\mathrm{diff}}.$$

Les indices + et — désignent respectivement les abscisses atteintes par valeurs supérieures et inférieures; les sommations sont étendues à toutes les espèces d'ions présents dans le bain; a_k désigne les activités, K_{ik} les constantes d'échange des ions i et k aux interfaces, t_k les nombres de transport.

En supposant les coefficients d'activités égaux dans le verre de chaque côté de la membrane et les concentrations ioniques dans le verre proportionnelles à celles dans les bains, on obtient pour les ions susceptibles de diffuser :

$$\frac{a_k(O_+)}{a_k(L_-)} = \frac{f_k(O_+)\,C_k(O_+)}{f_k(L_-)\,C_k(L_-)} \simeq \frac{C_k(O_+)}{C_k(L_-)} \simeq \frac{C_k(O_-)}{C_k(L_+)}.$$

Soient x_1 et x_2 les fractions molaires en Ag^+ dans les solutions 1 et 2, le potentiel de diffusion devient alors, en supposant des nombres de transport constants dans toute l'épaisseur du verre :

$$E_{\text{diff}} = \frac{RT}{F}\left[t_{Ag^+}\,\text{Ln}\left(\frac{x_1}{x_2}\right) + (t_{Na^+} + t_{K^+})\,\text{Ln}\left(\frac{1-x_1}{1-x_2}\right)\right].$$

Si, d'autre part, nous traçons la courbe E_{membrane} expérimental, pour les verres pyrex et vycor, en fonction de $\log[(1-x_1)/(1-x_2)]$, nous obtenons une droite de pente (2,3 RT/F), aux incertitudes d'expérience près (*fig.* 2). En considérant les équations précédentes, ceci pourrait donc impliquer que t_{Ag^+} soit négligeable devant $(t_{Na^+} + t_{K^+})$, et que le potentiel d'interface serait également très faible vis-à-vis du potentiel de diffusion dans les conditions expérimentales étudiées.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) D. J. G. Ives et G. J. Janz, *Reference electrodes*, Academic Press, 1961.
(2) J. Hladik, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1966.
(3) R. Littlewood, *Electrochimica Acta*, 3, 1961, p. 270.
(4) J. O. M. Bockris, G. J. Hills, D. Inman et L. Young, *J. Sc. Instr.*, 33, 1956, p. 438.
(5) S. Flengas et T. R. Ingraham, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 714.
(6) Consultants Bureau, *The structure of glass*, New-York, 1960.
(7) *Modern aspects of the vitreous state*, Butterworths, 1962.
(8) G. Eisenman, *Biophys. J.*, 2, 1962, p. 259.
(9) E. Darmois et G. Darmois, *Électrochimie théorique*, Masson, Paris, 1960.
(10) S. R. de Groot et P. Mazur, *Non equilibrium thermodynamics*, North Holland Publishing Co., 1963.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

PHOTOCHIMIE. — *Étude de quelques caractéristiques spectrophotochimiques du tétraméthyl-*1, 2, 3, 3 *indoline.* Note (*) de MM. **Claude Balny**, **Alain Boukhors**, M[lle] **Corinne Cailly** et M. **René Gautron**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude des spectres d'absorption, d'émission de phosphorescence et de résonance paramagnétique électronique d'un dérivé qui entre dans la constitution de nombreux spiropyrannes où il est engagé dans une réaction photochromique. C'est en vue de mieux connaître alors son rôle dans cette réaction qu'a été entrepris ce travail.

1. Le noyau indoline substitué (triméthyl-1, 3, 3) entre dans la constitution de nombreux dérivés photochromes spiropyrannes [1]. Il y est responsable de certaines bandes d'absorption, puis participe à la conjugaison d'où procède le photochromisme. Mais en fait, il est difficile de distinguer ses caractères électroniques propres, et ses rapports avec la fraction pyrannique substituée, relèvent encore de l'hypothèse [2]. La synthèse du dérivé tétraméthyl-1, 2, 3.3 [3] nous a permis d'étudier quelques-unes des caractéristiques spectroscopiques et photochimiques ignorées jusqu'alors.

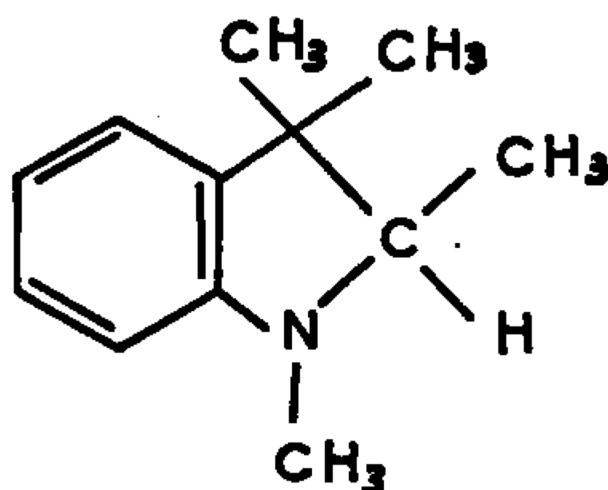


Fig. 1.

2. Expérimentation. — Pour procéder au relevé des caractéristiques spectroscopiques, on a successivement utilisé :

— un spectrophotomètre d'absorption Cary 15, dont la cellule était équipée pour les basses températures (azote liquide : 77°K);

— un spectrophosphorimètre Aminco-Keirs équipé dans les mêmes conditions et permettant un relevé des spectres d'excitation et d'émission, puis la mesure des durées de vie des états excités phosphorescents;

— un spectromètre de résonance paramagnétique électronique Varian 4502-13, muni d'une cavité optique refroidie à 77°K, cavité permettant d'exciter électroniquement l'échantillon expérimenté.

Les solutions soumises à ces analyses étaient constituées de mélange d'éther-pentane-alcool (EPA) en proportions 5 : 5 : 2.

Ces solutions congelées à 77°K conservent, on le sait, leur transparence et facilitent l'excitation et les enregistrements optiques.

3. Résultats. — 1° *Spectroscopie d'absorption.* — Les spectres correspondants ont été relevés à différentes températures et notamment à 293 et 77°K comme l'indique la figure 2.

Ces spectres évoluent en fonction de l'intensité et de la durée de l'irradiation, indiquant déjà la photosensibilité du dérivé.

2° *Spectroscopie d'émission : Phosphorescence.* — A 77°K, on a relevé les spectres d'excitation et d'émission représentés dans la figure 3. Dans ces conditions la durée de vie de l'émission est de l'ordre de 4 s en solution dégazée.

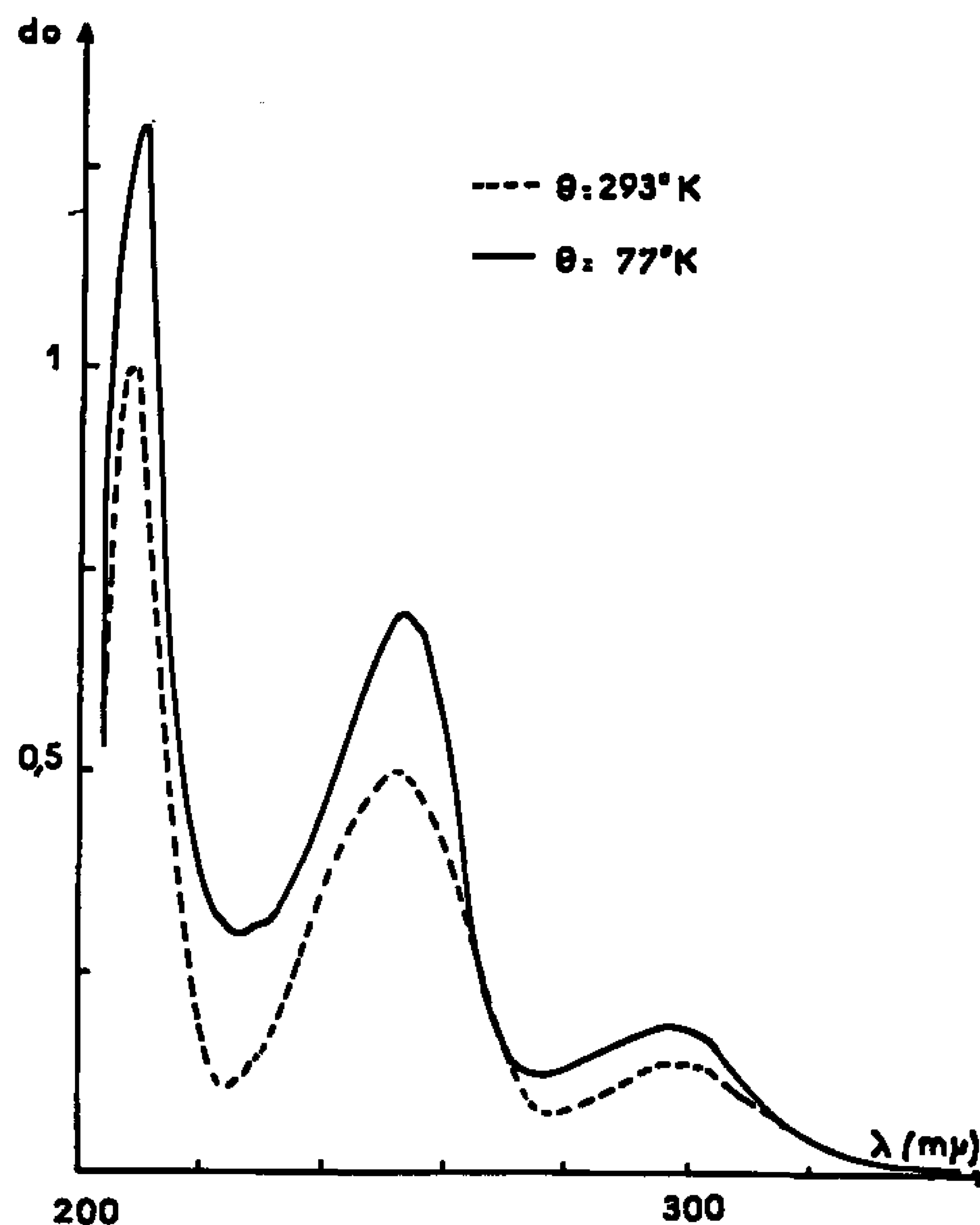


Fig. 2. — Spectre d'absorption du TMI dans l'EPA.
$c \simeq 0{,}6.10^{-4}$ M/l; cuve : 8 mm.

3. *Spectrométrie de résonance paramagnétique électronique : Étude de l'état triplet précédemment responsable de la phosphorescence.* — Dans nos conditions d'expérience, on produit un signal caractéristique de cet état triplet en induisant une transition $\Delta m = \pm 2$.

Ce signal non structuré se situe à une valeur du champ magnétique appliquée $H_0 = 1458$ Gs.

Sa durée de vie est bien de l'ordre de 4 s (3,8 ± 0,2 s) et son maximum d'intensité est atteint ici après 6 s d'irradiation.

Cette intensité décroît ensuite rapidement dans les secondes d'irradiation qui suivent. Il se développe un signal présentant les caractéristiques des radicaux libres ($g \simeq 2$, signal structuré de largeur $\simeq 150$ Gs, stable à 77°K après extinction de la lumière excitatrice). L'identification des radicaux en question est impossible.

La formation de ces radicaux a été étudiée en fonction de la durée d'excitation.

Dans les conditions où sont effectuées ces expériences, la production des radicaux est négligeable dans le solvant pur. Le soluté tétraméthyl-indoline joue bien le rôle de photo sensibilisateur vis-à-vis du solvant.

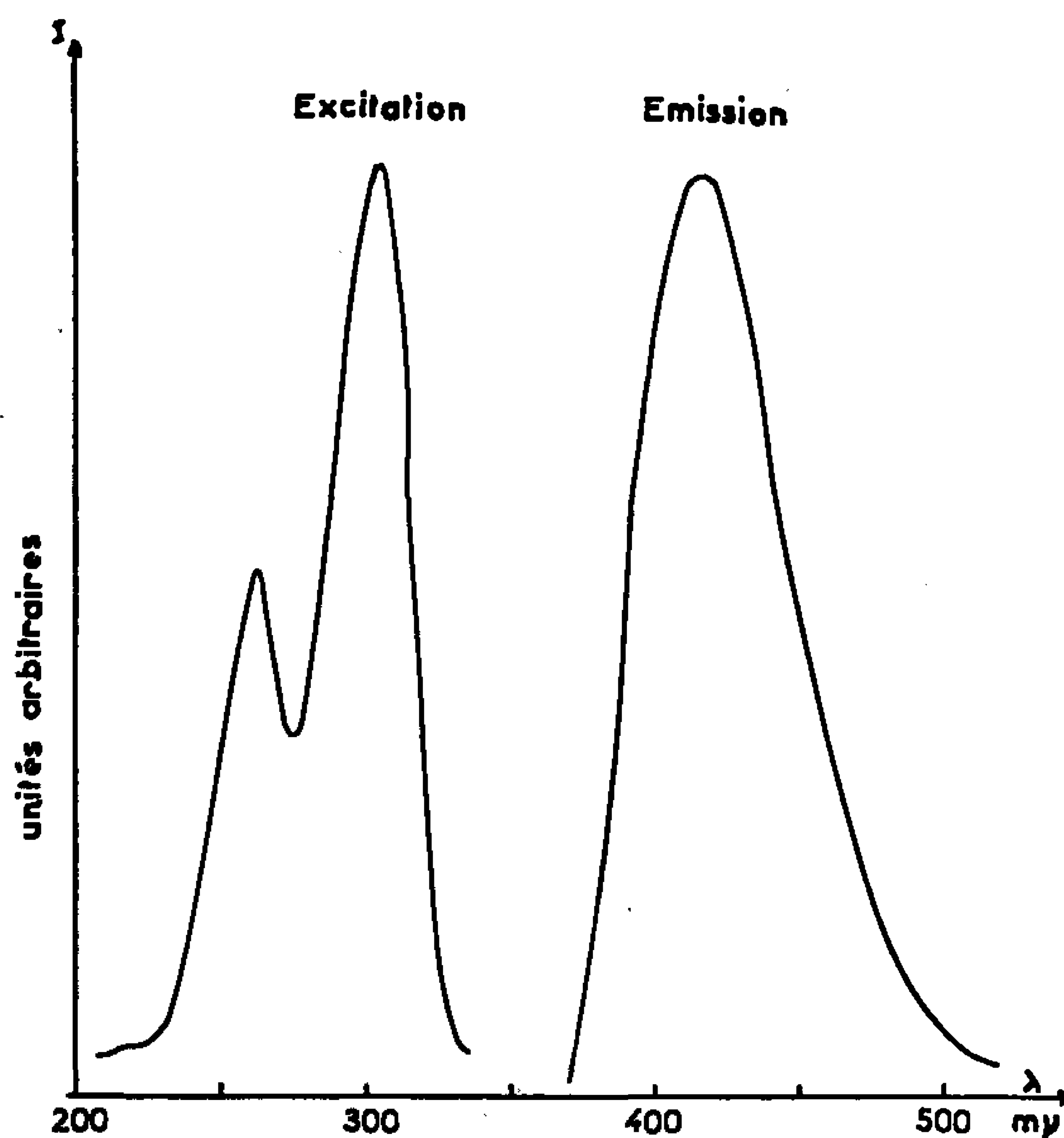


Fig. 3. — Phosphorescence du TMI à 77°K.

4. — CONCLUSIONS. — Ce travail nous a permis d'établir les caractéristiques spectroscopiques et photochimiques d'un des deux constituants de certains dérivés spiropyrannes. Ces caractéristiques, à l'exception de l'énergie potentielle des états excités singulet et triplet les plus bas, sont fort différentes de celles qu'on peut observer sur les spiropyrannes où, comme il a été établi précédemment (4), l'état triplet le plus bas du noyau indoline ne se manifeste plus.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) R. DESSAUER et J. P. PARIS, *Adv. in Photochem.*, 1, Inter Se. Pub., New-York, 1963, p. 275.

(2) C. BALNY et P. DOUZOU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1235.

(3) Synthèse effectuée au Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.

(4) C. BALNY, R. SANTUS et P. DOUZOU, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1311.

Institut de Biologie physicochimique,
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,*
Antony, Hauts-de-Seine.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Extension à l'alliage ternaire* $Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$ *de type* AuCu, *des relations entre les fonctions thermodynamiques et le degré d'ordre déjà établies pour* $AuCu_3$. Note (*) de M. **Jean Hertz**, présentée par M. Jean Laval.

L'enthalpie de formation de l'alliage étudié pris, à l'équilibre, dans un état monophasé partiellement ordonné varie, linéairement avec le carré de son degré d'ordre à longue distance. Une véritable transition du premier ordre sépare les états désordonnés des états ordonnés à grande distance. Les variations d'entropie observées révèlent une variation importante de l'entropie de vibration.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que l'enthalpie de formation de l'alliage stœchiométrique $AuCu_3$, en phase ordonnée I, varie comme le carré de son degré d'ordre à grande distance, conformément aux prévisions de la théorie de Bragg et Williams ([2]), mais qu'il n'est pas correct de négliger les variations d'entropie de vibration devant les variations d'entropie de configuration entraînées par la mise en désordre partiel de cette phase. D'autre part, le passage critique de l'état partiellement ordonné à grande distance, à un état désordonné à grande distance, est accompagné d'une discontinuité de l'énergie de formation d'une liaison AuCu.

Afin de voir dans quelle mesure ces résultats peuvent s'étendre à des alliages dérivant de AuCu, nous avons utilisé la propriété des alliages ternaires $AuCu_{(1-x)}Ni_x$ ($x \geqq 0{,}03$) de se transformer directement suivant la réaction $AuCu_I \rightleftharpoons AuCu_\alpha$ sans passer par l'intermédiaire de la phase AuCu II à antiphases périodiques. [Études cristallographiques de Gantois ([3]), ([4]).] Nous avons choisi l'alliage de composition $Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$ pour lequel Gantois a étudié les variations, avec la température, du degré d'ordre S défini en considérant l'état d'occupation des sites α (0, 0, 0, — 1/2, 1/2, 0) par les atomes d'or, sans distinguer les atomes de cuivre et les atomes de nickel, et démontré que ce paramètre atteint, aux températures de l'ordre de 200°C, la valeur maximale $S = 1$ [([4]), ([5])].

La figure 1 représente les variations de l'enthalpie de formation de cet alliage mesurées au calorimètre à bain d'étain ([6]) en fonction du carré S^2 de son degré d'ordre à grande distance. Comme dans le cas de $AuCu_3$ ([1]), on obtient une relation linéaire entre ΔH_F et S^2 et lorsqu'on extrapole à $S = 0$ on trouve encore :

$$\frac{\Delta H_F(S=1)}{\Delta H_F(S=0)} = \frac{1\,900}{1\,425} = 1{,}33.$$

On retrouve également pour $S = 0$ la discontinuité de l'enthalpie de formation qui conduit à distinguer l'état désordonné réel d'un état fictif extrapolé jusqu'à $S = 0$ à partir des états ordonnés à grande distance.

Pour expliquer quantitativement cette triple analogie, nous reprenons toutes les hypothèses formulées dans notre Note précédente [1] et en particulier qu'en phase unique ordonnée à grande distance, les énergies de liaison interatomiques sont indépendantes du degré d'ordre; que la

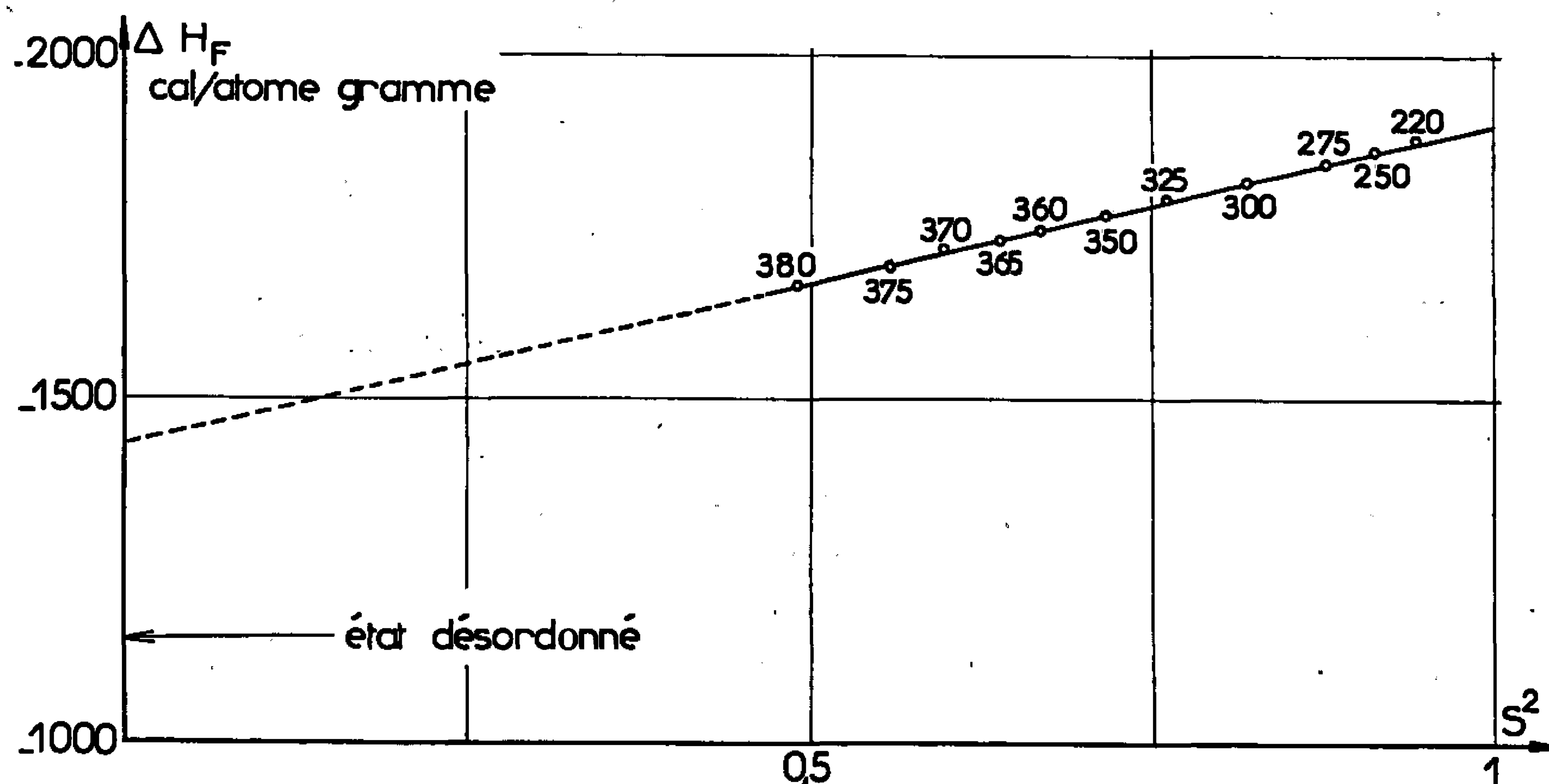


Fig. 1. — Variations de l'enthalpie de formation de l'alliage ternaire $Au_{0,50}\,Cu_{0,45}\,Ni_{0,05}$ en fonction du carré du degré d'ordre à grande distance S.

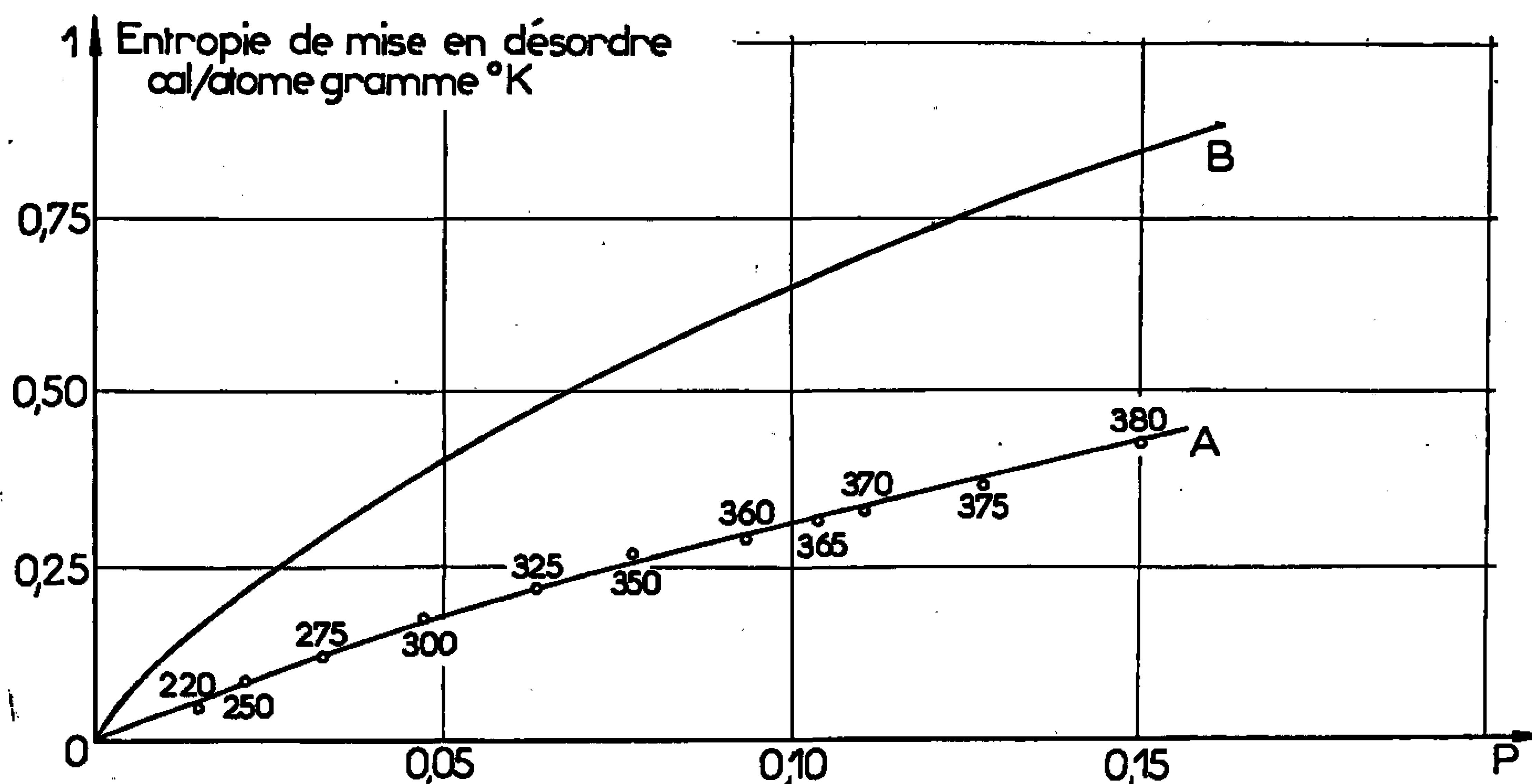


Fig. 2. — Comparaison de l'entropie de mise en désordre mesurée par la méthode calorimétrique (courbe A) à la variation d'entropie de configuration donnée par la relation (4).

probabilité de présence d'un atome d'or est la même pour tous les sites d'un même sous-réseau.

Nous supposons en outre que le rapport des probabilités de présence des atomes de cuivre et de nickel est, en n'importe quel site non occupé

par un atome d'or, égal au rapport des concentrations atomiques de ces deux éléments dans l'alliage. Cette dernière hypothèse étend aux degrés d'ordre inférieurs à 1 la propriété établie par Gantois [5] pour $S = 1$. Désignant par p la probabilité de présence d'un atome d'or sur un site α, on a $S = 1 - 2p$. Nous prenons $0 \leqq p \leqq 1/2$;

En dénombrant les six types de liaisons interatomiques, on trouve pour l'énergie interne de formation de l'alliage $Au_{0,50}Cu_{0,45}Ni_{0,05}$:

(1)
$$\Delta E_F = 8 \times \frac{9}{10}(p^2 - p + 1)\left(E_{AuCu} - \frac{E_{AuAu} + E_{CuCu}}{2}\right) + 8 \times \frac{1}{10}(p^2 - p + 1)\left(E_{AuNi} - \frac{E_{AuAu} + E_{NiNi}}{2}\right) + 4 \times \frac{9}{100}(-2p^2 + 2p + 1)\left(E_{CuNi} - \frac{E_{CuCu} + E_{NiNi}}{2}\right).$$

Les tables thermodynamiques des alliages binaires [7] permettent d'estimer l'ordre de grandeur de l'importance relative de chacun des trois termes de la relation (1).

En désignant par ΔE_{AB} l'expression $E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})/2$, les valeurs numériques de ΔE_{AuCu}, ΔE_{CuNi} et ΔE_{CuNi}, sont respectivement de l'ordre de -300, $+300$ et $+60$ cal/liaison g.

Le dernier terme de la relation (1) représente donc seulement 1 % du total lorsque $p = 0$, état d'ordre parfait, et 1,6 % lorsque $p = 0,15$, valeur maximale atteinte en phase unique I. A la précision de nos mesures calorimétriques, on peut écrire

(2)
$$\Delta E_F \simeq 8(p^2 - p + 1)\Delta E = 2(3 + S^2)\Delta E,$$

avec

(3)
$$\Delta E = 0,9\,\Delta E_{AuCu} + 0,1\,\Delta E_{AuNi}.$$

La droite expérimentale de la figure 1 satisfait bien à l'équation (2); on retrouve effectivement

$$\frac{\Delta E_F(S = 1)}{\Delta E_F(S = 0)} = \frac{4}{3}.$$

La figure 1 montre que l'importance de la discontinuité de ΔE lors de la transition $I \rightarrow \alpha$ est, en valeur relative, d'environ 20 %. Elle est plus importante que pour l'alliage $AuCu_3$ où elle n'atteint que 13 %.

Selon les hypothèses formulées plus haut, l'accroissement d'entropie de configuration de la phase I, à partir de l'état parfaitement ordonné est, pour 1 at-g :

(4)
$$\varphi_p - \varphi_{p=0} = -R[p \operatorname{Log} p + (1 - p)\operatorname{Log}(1 - p)],$$

où R est la constante des gaz parfaits.

On voit sur la figure 2 que, comme dans le cas de $AuCu_3$ [1], la courbe expérimentale A se trouve en dessous de la courbe B qui représente la

relation (4). L'écart entre ces deux courbes, qui doit mesurer les variations corrélatives de l'entropie de vibration est, dans le cas de cet alliage se rattachant à AuCu, nettement plus élevé que dans le cas de $AuCu_3$.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) J. Hertz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1539.

(2) W. L. Bragg et E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, A, 145, 1934, p. 699.

(3) M. Gantois, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2104.

(4) M. Gantois, *Thèses*, Nancy, 1966.

(5) M. Gantois, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3629.

(6) J. Hertz, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1652.

(7) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, John Wiley, 1963.

(Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide de la Faculté des Sciences associé sous le n° 26 au C. N. R. S., groupe de Métallurgie physique, Parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE. — *Le mécanisme de déformation de l'acier considéré comme résultant de deux processus d'activation.* Note (*) de Mme **Régina Pankowski-Fern**, MM. **Jacques Gouzou** et **Georges Homès**, présentée par M. Georges Chaudron.

La vitesse de déformation de l'acier doux en fonction de la charge appliquée et de la température peut être interprétée d'après la théorie de Eyring généralisée. Deux processus sont responsables de la déformation. L'énergie d'activation du premier vaut 3,2 eV (soit l'énergie de l'autodiffusion dans le fer). La deuxième est de 0,43 eV.

Il existe une série de travaux [(1) à (4)] qui attribuent à un phénomène thermiquement activé la déformation plastique des métaux cubiques centrés. Tous ces travaux trouvent une relation entre la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ et la température absolue T du type $\dot{\varepsilon} = \nu e^{-(W/kT)}$. W est appelée énergie d'activation, mais telle que les auteurs l'ont envisagée, elle dépend de la tension de déformation et, par son intermédiaire, de la température et de la vitesse de déformation.

Nous nous référerons aux travaux de H. Eyring (5) qui a, le premier, défini le phénomène d'activation, l'a appliqué à la déformation plastique et qui a abouti à la relation

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\nu}{2} e^{\frac{V\sigma}{kT}} = \nu_0 e^{-\frac{W}{kT}} e^{\frac{V\sigma}{kT}},$$

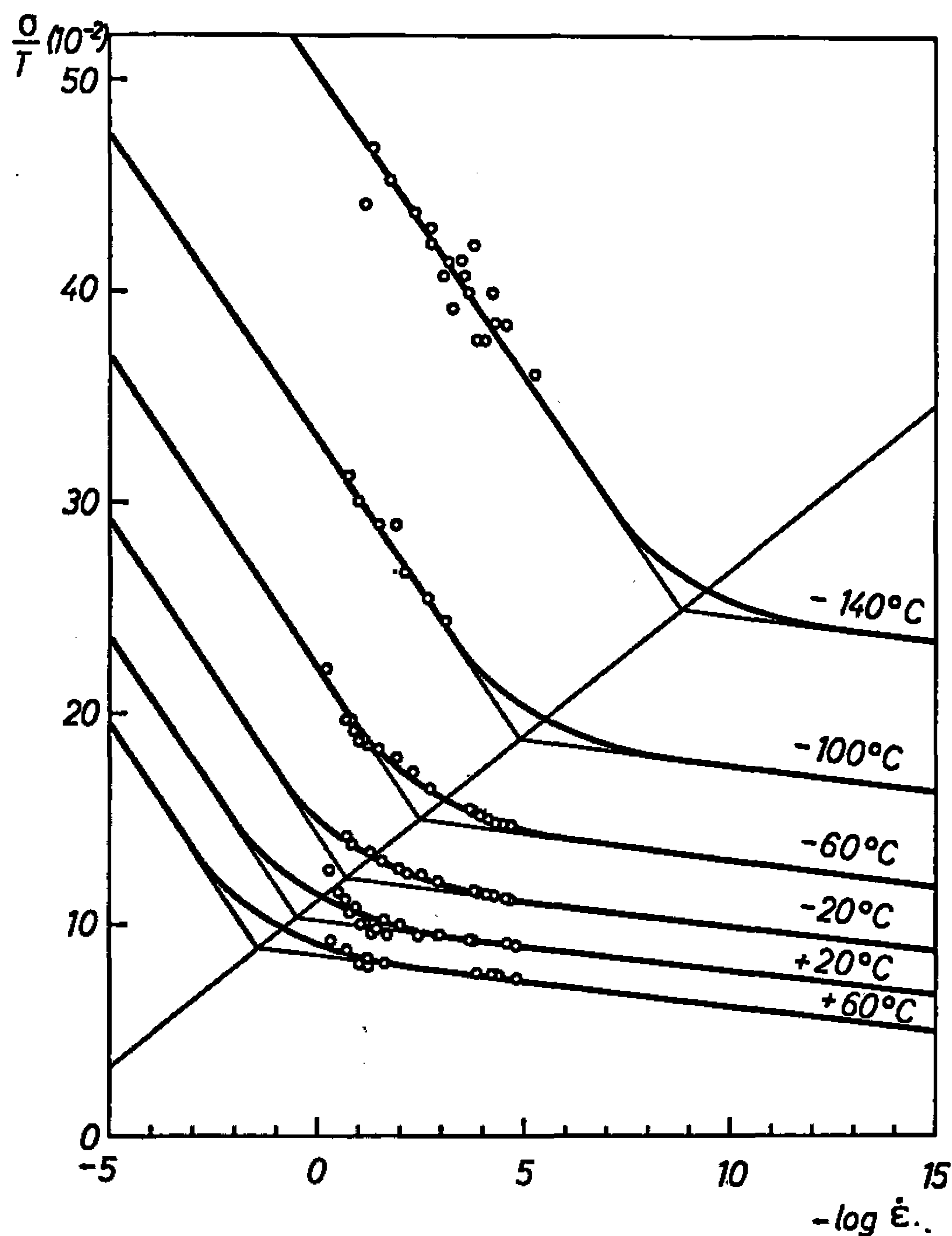
k, constante de Boltzmann; T, température absolue;
σ, tension appliquée qui provoque la déformation;
V, volume rhéologique (pour les métaux on acceptera bLx);
b, vecteur de Burgers;
L, longueur du segment unitaire de dislocation qui participe au mouvement;
x, déplacement de ce segment;
ν_0, fréquence propre de vibration du segment L;
ν, fréquence du saut de l'élément L;
$\dot{\varepsilon}$, vitesse relative de déformation;
W, énergie d'activation du phénomène, c'est-à-dire le travail total nécessaire pour vaincre la colline de potentiel devant laquelle se trouve l'unité rhéologique au zéro absolu et sans tension. Elle est donc constante.

Nous suivrons alors le procédé utilisé par Mme C. Bauwens-Crowet [(6), (7)] dans son étude du polymétacrylate de méthyle.

L'équation précédente nous permet d'écrire :

$$\frac{\sigma}{T} = \frac{4k}{V}\left(\ln\frac{\dot{\varepsilon}}{\nu_0} + \frac{W}{kT}\right).$$

Cette équation montre que, s'il existe réellement une énergie d'activation unique et constante et si l'on porte σ/T en fonction de $-\log\dot{\varepsilon}$ pour différentes températures, on doit obtenir un réseau de droites parallèles de pente $-4\,k/V$. De la valeur de cette pente on déduit immédiatement V.



Réseau de courbes donnant la variation de σ/T (en kg/mm²-°K) en fonction du logarithme de la vitesse de déformation, à différentes températures.

L'énergie d'activation peut être déduite de la différence d'abscisse à l'origine de deux courbes à température différente.

$$\frac{\ln\dot{\varepsilon}_{T_1}}{\ln\dot{\varepsilon}_{T_0}} = \frac{W}{k}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Cependant, Eyring prévoit la possibilité d'existence de plusieurs énergies d'activation, dues à différentes sortes d'unités rhéologiques.

Dans le cas où l'on envisage que deux de ces unités agissant simultanément, l'équation devient

$$\frac{\sigma}{T} = 4k\left[\left(\frac{1}{V_\alpha} + \frac{1}{V_\beta}\right)\ln\dot{\varepsilon} - \frac{\ln\nu_{0\alpha}}{V_\alpha} - \frac{\ln\nu_{0\beta}}{V_\beta} + \frac{1}{kT}\left(\frac{W_\alpha}{V_\alpha} + \frac{W_\beta}{V_\beta}\right)\right].$$

Dans ce cas, nous devons retrouver une série de droites parallèles mais dont la pente vaut cette fois-ci

$$-4k\left(\frac{1}{V_\alpha}+\frac{1}{V_\beta}\right).$$

Toutefois, pour celui des deux phénomènes qui a la plus faible énergie d'activation, W_β, l'énergie nécessaire pour libérer son unité rhéologique peut être fournie par l'agitation thermique seule pour autant que des vitesses de traction soient plus faibles que sa fréquence du saut, c'est-à-dire pour

$$\dot{\varepsilon}\leq\frac{\nu_\beta}{2}=\nu_{0\beta}\,e^{-\frac{W_\beta}{kT}}.$$

Donc, pour une température déterminée et à partir d'une vitesse déterminée la droite changera de pente qui deviendra uniquement

$$-4k\frac{1}{V_\alpha}.$$

Les résultats expérimentaux déjà publiés par l'un de nous ([8]) donnent des vitesses de déformation de l'acier doux calmé sous l'effet de charges constantes appliquées instantanément. Les expériences ont été effectuées à six températures différentes entre -140 et $+60^\circ$C. En portant σ/T en fonction de $-\log\dot{\varepsilon}$ nous trouvons des points qui permettent de tracer deux familles de droites parallèles dont l'intersection se trouve sur une droite conformément à la théorie (*figure*).

L'énergie d'activation W_α qui découle du diagramme vaut 3,2 eV, soit 73 kcal/mole. Celle du phénomène β, $W_\beta = 0{,}43$ eV, soit 10 kcal/mole (déduite de la différence d'abscisses de deux points de rencontre de droites à pente différente). Les volumes rhéologiques sont respectivement $V_\alpha = 5\,000$ Å^3, c'est-à-dire $300\,b^3$; $V_\beta = 920$ Å^3, c'est-à-dire $62\,b^3$, si l'on adopte pour $b = 2{,}5$ Å.

Les fréquences de vibration des éléments rhéologiques sont respectivement $\nu_{0\alpha} = 10^{14}$/s et $\nu_{0\beta} = 10^8$/s.

L'énergie d'activation du phénomène α, correspondant à la déformation à faible vitesse et (ou) à la température pas trop basse, est sensiblement égale à l'énergie d'activation de l'autodiffusion du fer soit 73 kcal/mole. Il est à signaler qu'on a trouvé pour le fluage [([9]), ([10])] également cette même énergie d'activation. Cela reviendrait à considérer ces deux types de déformation comme étant une manifestation de l'autodiffusion dirigée. Nous supposons que le phénomène α est en relation avec le mécanisme de multiplication des dislocations.

D'autre part, nous pensons que la petite énergie d'activation (W_β) correspond à celle nécessaire à vaincre les forces de Peierls-Nabarro, conformément aux considérations développées par Conrad.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) J. B. Lean, J. Plateau et C. Crussard, *Mém. Se. Rev. Metallurg.*, 56, 1959, p. 427.
(2) H. Conrad et M. Wiedersich, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 128.
(3) H. Conrad, *J. Iron and Steel Inst.*, 198, part 4, 1962, p. 364.
(4) J. C. M. Li, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 219.
(5) F. R. Eirich, *Rheology*, 2, chap. 3 par T. Rec et H. Eyring, p. 83, Academic Press Inc. Publ., New-York, 1958.
(6) Mme C. Bauwens-Crowet et G. A. Homes, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3434,
(7) Mme C. Bauwens-Crowet, *Thèse de Doctorat*, Université Libre de Bruxelles, 1965.
(8) J. Gouzou, *C. N. R. M.*, no 4, 1965, p. 31.
(9) O. D. Sherby, R. L. Orr et J. E. Dorn, *J. Metals Trans. A. I. M. E.*, 6, 1954.
(10) J. Weertman, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 1213.

(*Université Libre de Bruxelles, Institut des Matériaux.*
87, avenue Adolphe-Buyl, Bruxelles, 5
et *Centre National de Recherches métallurgiques,*
Abbaye du Val-Benoît, Liège, Belgique.)

RADIOCHIMIE. — *Effet des rayons γ de* ^{60}Co *sur le système* Fe^{2+}-Fe^{3+}-Cu^{2+}-O_2 *en solution aqueuse. Détermination des rapports des constantes de vitesse pour les intermédiaires* H, HO_2 *et* Cu^+. Note (*) de Mmes **Anne-Marie Koulkès-Pujo** et **Anastasia Mantaka**, présentée par M. Georges Champetier.

Le sulfate de cuivre est connu comme étant un bon capteur d'atomes H, de radicaux OH et HO_2 et en particulier d'électrons solvatés [(1), (2), (3)]. En milieu sulfurique de pH 0,4, la constante de vitesse de la réaction des atomes H avec les ions cuivre n'est pas connue. Dans un mélange

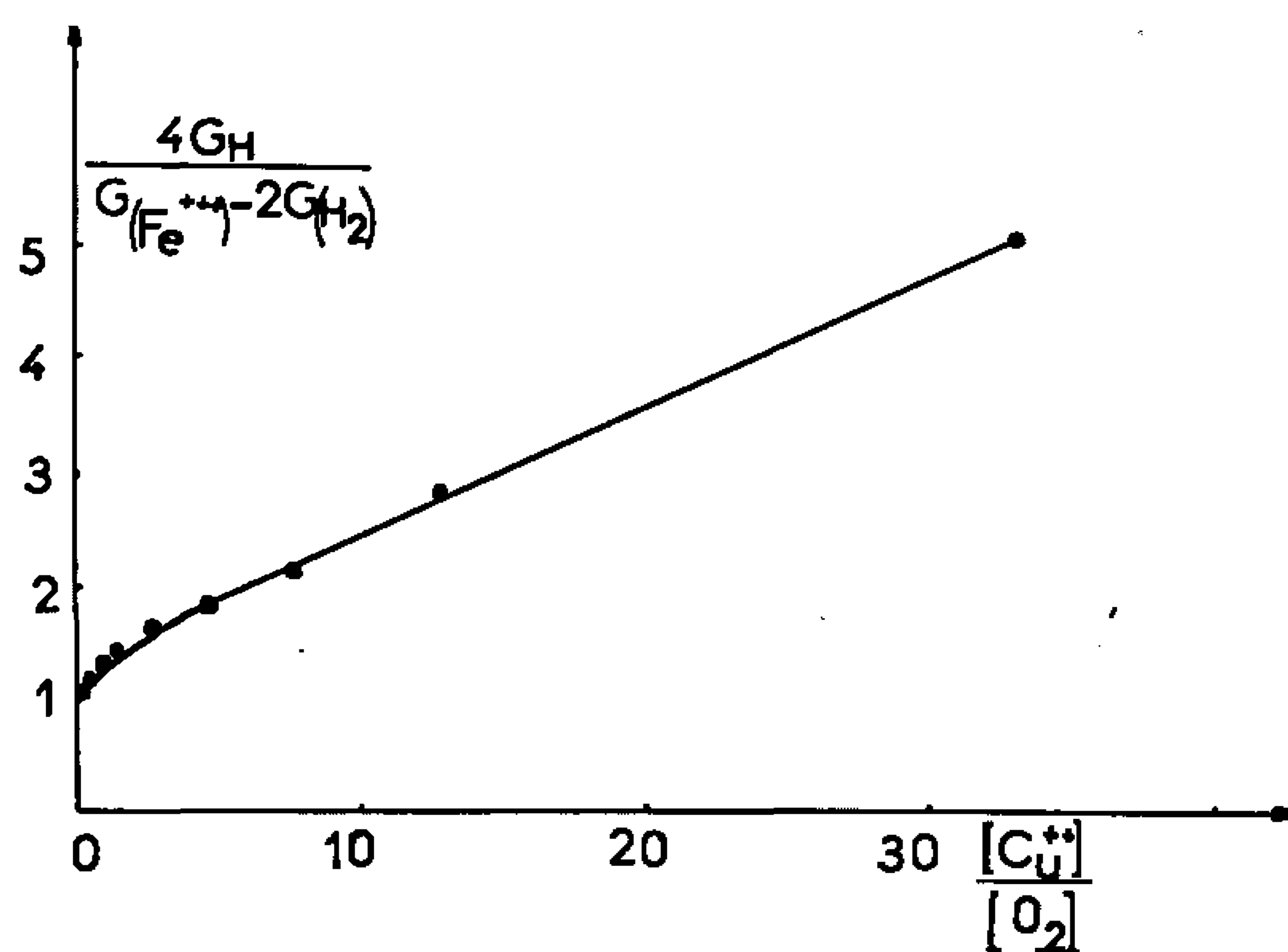


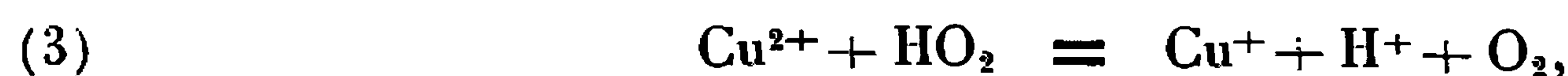
Fig. 1. — $y = f(x)$ pour $Fe^{2+} = 10^{-3}$ M, $Cu^{2+} = 10^{-2}$ M, O_2 variable et pH 0,4.

Fe^{2+}-Cu^{2+}-O_2, une double compétition se produit selon les réactions


(1) $$Cu^{2+} + H = Cu^{+} + H^{+},$$


(2) $$O_2 + H = HO_2$$

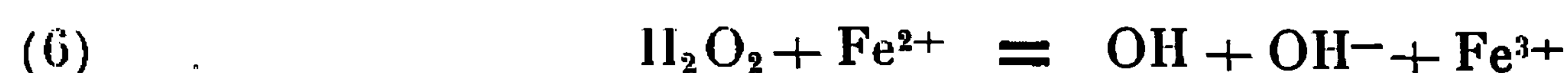
et


(3) $$Cu^{2+} + HO_2 = Cu^{+} + H^{+} + O_2,$$


(4) $$Fe^{2+} + HO_2 = Fe^{3+} + HO_2^{-}.$$

Si l'on prend également en considération les réactions des radicaux OH et de l'eau oxygénée avec Fe^{2+} selon


(5) $$OH + Fe^{2+} = OH^{-} + Fe^{3+},$$


(6) $$H_2O_2 + Fe^{2+} = OH + OH^{-} + Fe^{3+}$$

et celle de Cu^{+} avec Fe^{3+} selon



$$(7)\qquad Cu^{+} + Fe^{3+} = Cu^{2+} + Fe^{2+},$$

un traitement cinétique conduit à l'équation suivante :

$$(\mathrm{I})\qquad y = \frac{4\,G_{H}}{G(Fe^{3+}) - 2\,G_{H_2}} = x\frac{k_1}{k_2}\left[1 + \frac{k_3\,Cu^{2+}}{k_4\,Fe^{2+}}\right] + \left[1 + \frac{k_3\,Cu^{2+}}{k_4\,Fe^{2+}}\right],$$

où $x = [Cu^{2+}]/[O_2]$. La fonction y a été étudiée en faisant varier les concentrations de Cu^{2+} et Fe^{2+} pour une pression constante en O_2, ou en faisant varier la concentration de O_2, les autres restant constantes. Expérimentalement, on trouve que y n'est pas une fonction linéaire de x pour un rapport $[Cu^{2+}]/[Fe^{2+}]$ constant (*fig.* 1). Le schéma des réactions est par conséquent plus compliqué que celui prévu par l'équation (I).

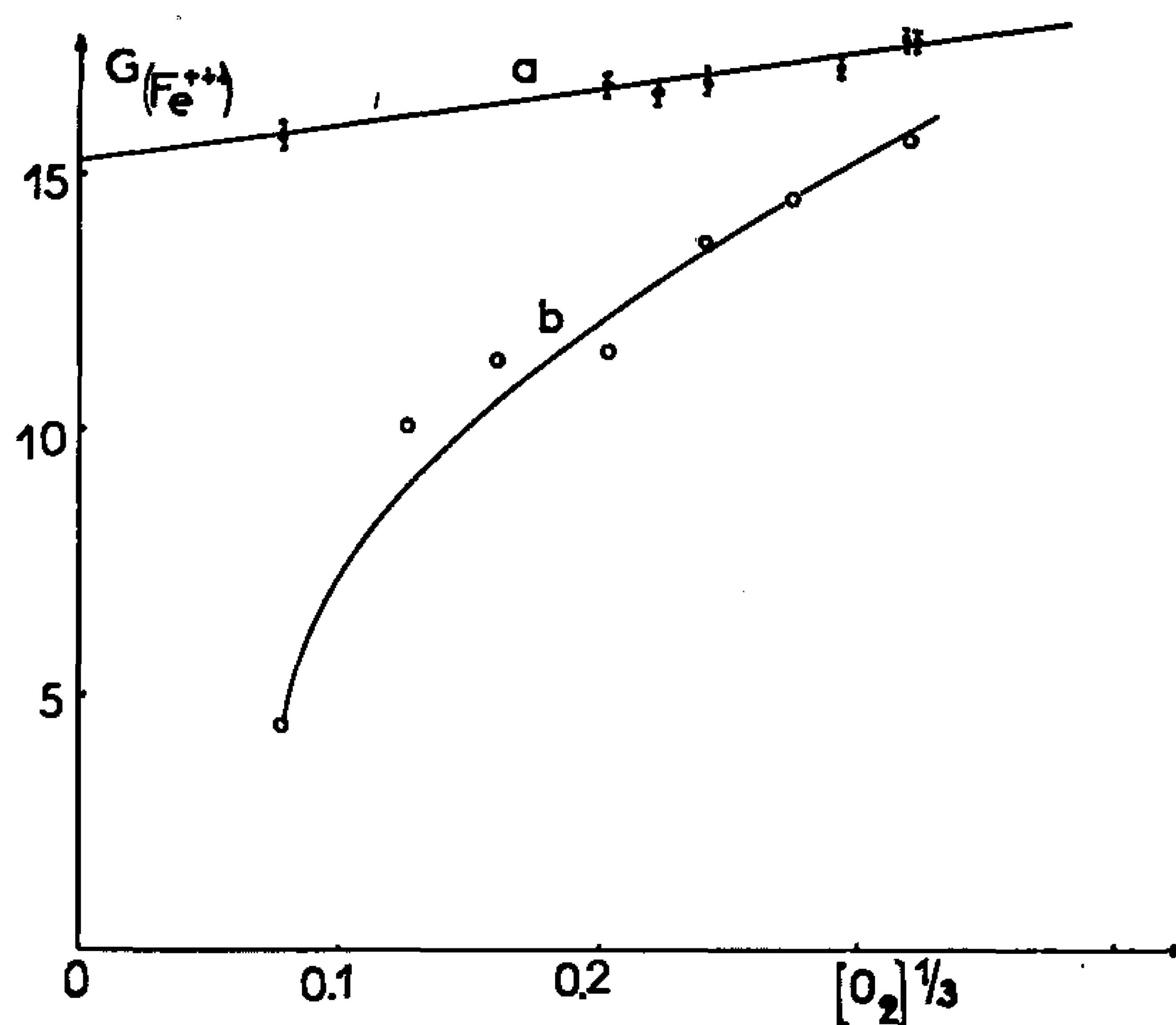


Fig. 2. — G (Fe^{3+}) en fonction de la racine cubique de la concentration en oxygène.
Courbe (*a*) : $Fe^{+2} = 10^{-3}$ M;
» (*b*) : $Fe^{+2} = 10^{-3}$ M; $Cu^{+2} = 10^{-2}$ M.

Pour expliquer cette divergence, nous avons supposé en premier lieu que l'oxygène capte les précurseurs de l'hydrogène moléculaire, vu la constante de vitesse élevée de la réaction $H + O_2 = HO_2$ ($k = 1{,}2.10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$) ([4]). Suivant Hayon ([5]), la capture des parents des produits moléculaires H_2 et H_2O_2 par un soluté, se produit pour un produit $kc \geq 10^{7}.s^{-1}$, c'est-à-dire dans le cas de l'oxygène pour une concentration voisine de 10^{-3} M.

Pour vérifier cette hypothèse, des solutions sulfuriques de Fe^{2+}, 10^{-3} M, à pH 0,4, ont été irradiées sous différentes pressions d'oxygène. La ligne

droite (*a*) de la figure 2 représente le rendement de Fe^{3+} formé en fonction de la racine cubique de la concentration en O_2. Dans le cas de mélanges Fe^{2+}-Cu^{2+}, nous obtenons la courbe (*b*). On peut noter que la variation de la vitesse d'oxydation de Fe^{2+} avec la pression d'oxygène, en présence de Cu^{2+}, est plus grande qu'en son absence. Par conséquent, l'action de l'oxygène sur les précurseurs de l'hydrogène moléculaire ne peut pas être responsable de la non-linéarité de y en fonction de x.

Nous avons par ailleurs constaté que Fe^{3+} ajouté initialement aux solutions de Fe^{2+}-Cu^{2+}, provoque une diminution du rendement d'oxydation par rapport à celui mesuré en son absence, ce qui implique une compétition pour cet ion. Nous négligerons cependant la réaction de Fe^{3+} avec HO_2, d'abord à cause de sa faible constante de vitesse ($5.10^3\ M^{-1}.s^{-1}$) [6] et de la concentration en Fe^{3+} ajouté (10^{-4} M) et également du fait de la présence de Fe^{2+} bon capteur des radicaux HO_2.

Nous envisageons deux réactions possibles de l'ion Fe^{3+} :

— compétition entre Fe^{3+} et HO_2 pour l'intermédiaire Cu^+;

— ou compétition entre Fe^{3+} et O_2 pour le même intermédiaire.

La première possibilité conduirait à un effet d'intensité sur le rendement en Fe^{3+} formé par radiolyse, ce que nous n'avons pas observé. Il faut donc admettre que la réaction du Cu^+ avec HO_2 ne se produit pas ou tout au moins ne provoque pas de changement appréciable du rendement.

La deuxième compétition s'appuie sur le fait bien connu que les sels de cuivre monovalent sont des réducteurs très puissants rapidement oxydés même par l'oxygène atmosphérique. Halpern et coll [7] ont suggéré la réaction



$$(8)\qquad Cu^+ + O_2 \overset{H^+}{=} Cu^{2+} + HO_2$$

pour expliquer l'influence catalytique de Cu^{2+} sur l'oxydation de U^{IV} en U^{V} par l'oxygène atmosphérique. Si nous admettons que la même réaction se produit dans notre cas, l'analyse du schéma mettant en jeu la compétition entre les réactions (8) et (7) conduit alors à l'expression

$$(11)\qquad y = \frac{4G_H}{G(Fe^{3+}) - 2G_{H_2}} = x\,\frac{\dfrac{k_3}{k_4 Fe^{2+}}(k_1 Cu^{2+} + k_2 O_2) + k_1}{\dfrac{k_8}{k_7 Fe^{3+}}(k_1 Cu^{2+} + k_2 O_2) + k_2} + 1.$$

Nous avons pu résoudre cette équation au moyen d'une calculatrice électronique, en donnant différentes valeurs aux paramètres k et à la variable x et en ajustant les paramètres k pour que la fonction y soit la plus proche de celle observée expérimentalement.

On peut ainsi en déduire les rapports des constantes de vitesse suivants au pH 0,4 :

$$\frac{k_1}{k_2} = 0,3, \qquad \frac{k_3}{k_4} = 0,4, \qquad \frac{k_8}{k_7} = 0,25.$$

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) S. NEHARI et J. RABANI, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1609.

(2) J. BAXENDALE, E. FIELDEN et J. KEENE, *Puise Radiolysis* (*Proceedings of the International Symposium*, Manchester, April 1965, Academy Press, p. 217).

(3) W. BARB, J. BAXENDALE, P. GEORGE et K. HARGRAVE, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 468.

(4) J. THOMAS, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2593.

(5) E. HAYON, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 725.

(6) C. FERRADINI et J. PUCHEAULT (Communication personnelle).

(7) J. HALPERN et J. SMITH, *Can. J. Chem.*, 34, 1956, p. 1419.

(*Institut du Radium, Laboratoire Curie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge et diffraction des rayons X d'une forme de polymère du sous-sulfure de carbone* C_3S_2. Note (*) de MM. **Alpha O. Diallo** et **Jean H. Dixmier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le spectre d'absorption infrarouge et la diffraction des rayons X ont été obtenus pour une variété de polymère du sous-sulfure de carbone. L'attribution des fréquences est faite par comparaison directe du spectre avec ceux de molécules simples et de polymères analogues. La méthode de Debye et Scherrer donne un diagramme de diffraction dans lequel la largeur des raies est comparable à celle observée à partir d'une structure cristalline normale.

Lorsque Lengyel prépara le sous-sulfure de carbone en 1893 [1], il remarqua qu'il se transforme rapidement dans certaines conditions en un solide noir, alors que le monomère est un liquide rouge. Cette modification correspond naturellement à une polymérisation.

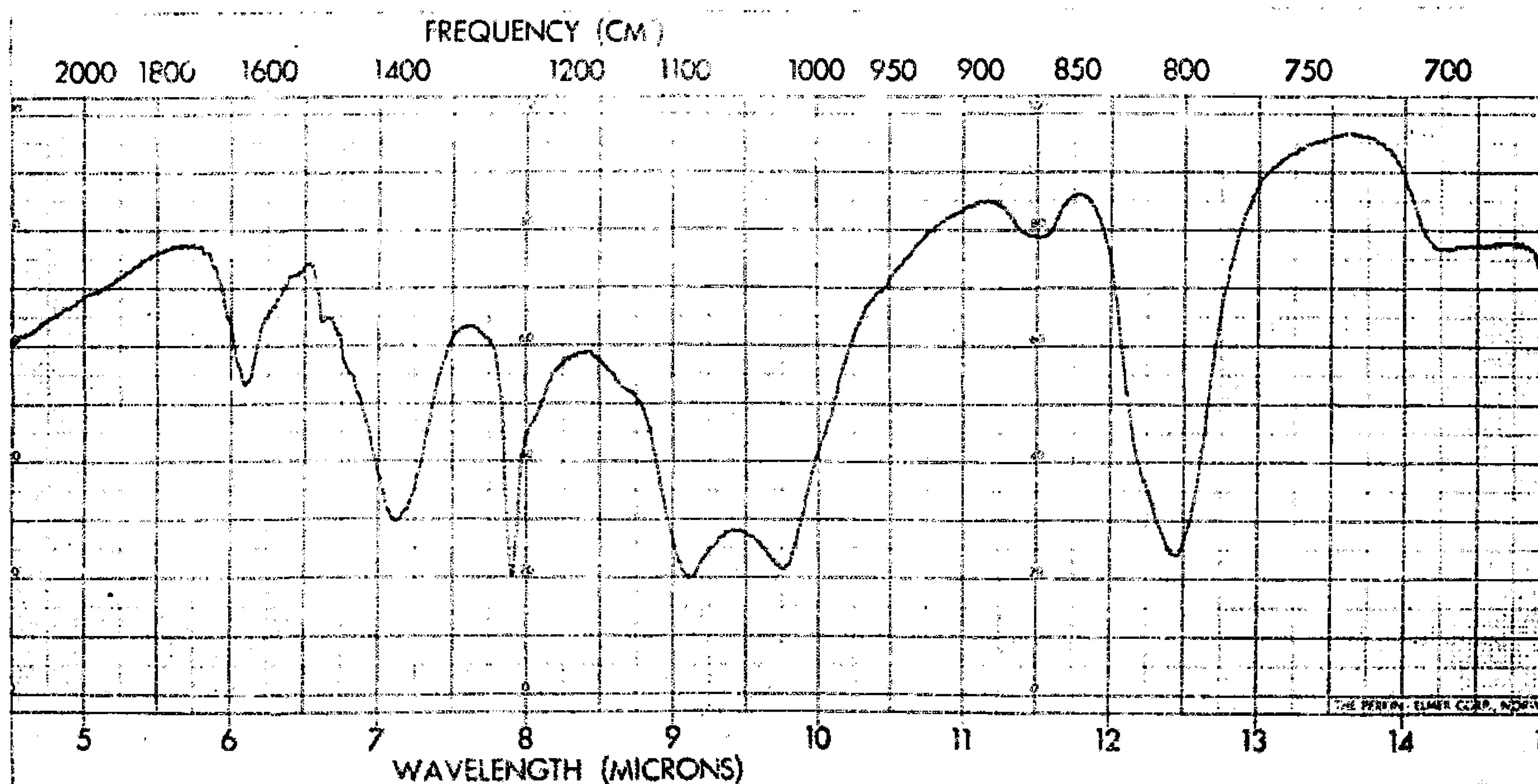


Fig. 1.

Comme suite à notre étude de molécules simples à doubles liaisons cumulées, nous avons examiné la nature de cette substance par spectrographie infrarouge et par diffraction des rayons X. Nous montrons qu'il est possible par comparaison du spectre obtenu avec ceux des polymères analogues $(C_3O_2)_n$ et $(CS_2)_m$ d'identifier les bandes d'absorption observées. Par contre, la structure cristalline du composé le différencie fondamentalement de ses homologues.

Le polymère a été préparé à partir du liquide dont le spectre infrarouge a été décrit précédemment [2], par simple chauffage sous vide à sa température d'ébullition 60-70°C. Puis il a été broyé, mis en suspension dans du sulfure de carbone pour éliminer toute trace de soufre ou de monomère adsorbés, essoré et séché à 100°C.

Il se décompose à une température voisine de 400°C, la dégradation se traduisant par une légère élimination de C_3S_2 et des traces de CS_2, et par une production de soufre, laissant un résidu de carbone.

Le spectre infrarouge obtenu à partir d'une pastille contenant 3 mg de polymère pour 390 mg de KBr, dans la région de 2 500 à 700 cm^{-1} est présenté sur la figure 1.

Par comparaison directe du spectre avec ceux de molécules simples et de polymères possédant en commun un certain nombre de groupements fonctionnels, il est possible d'identifier les bandes les plus caractéristiques.

Ainsi, les bandes à 1645, 1515 et 1410 cm^{-1} comparées à celles de $(C_3O_2)_n$ à 1640, 1515 et 1400 cm^{-1} rapportées antérieurement [(3), (4)] sont facilement reconnaissables car non seulement elles occupent le même domaine spectral, mais ces fréquences sont trop élevées pour provenir de vibrations

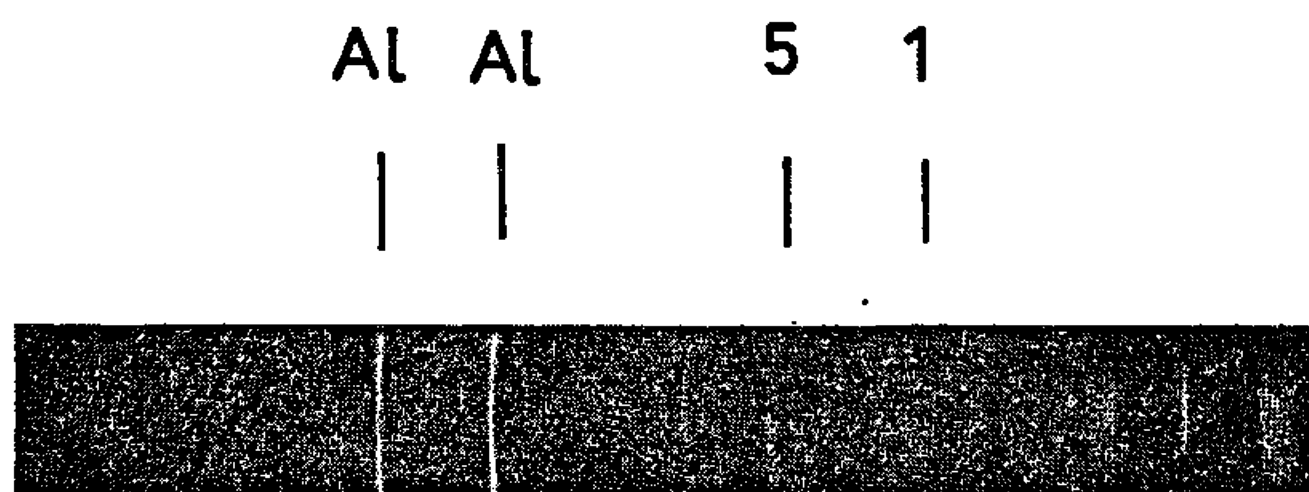


Fig. 2.

normales de la liaison C=S. Elles sont attribuables à des vibrations C=C. Le fait que ces bandes se superposent pratiquement suggère l'idée d'une certaine similitude dans le réarrangement moléculaire dans les deux composés lors de la polymérisation. L'analogie est donc utile pour l'interprétation du spectre infrarouge. Les bandes comprises entre 1300 et 700 cm^{-1} sont dans les limites proposées en général pour l'apparition des bandes de vibrations de liaisons C=S, $-C\langle^{S}_{S}$ et C—S. La dégradation thermique permet de supposer que ces unités structurales sont bien possibles. De plus, le doublet intense centré vers 1070 cm^{-1} et les bandes à 870 et 807 cm^{-1} occupent la même région spectrale que des bandes décrites par Whalley (5) dans son étude du noir du sulfure de carbone $\left(-C\langle^{S}_{S}\right)_m$ de Bridgman. Comme il est bien établi que de nombreux composés contenant le groupement $-C\langle^{S}_{S}$ montrent une bande d'absorption intense entre 1080 et 1000 cm^{-1} [(6), (7)] qui est attribuable à la vibration C=S, le doublet à 1070 cm^{-1} est une confirmation de l'existence de ce groupement. Les autres bandes sont plus difficiles à interpréter. Cependant, il est probable, comme dans le cas du noir du sulfure de carbone, que les bandes

à 870, 705 cm^{-1} et même celle intense à 807 cm^{-1} sont liées en partie à des vibrations C—S. En effet, d'après Bellamy [8], la fréquence de vibration C—S dans les composés à liaisons non conjuguées se situe généralement entre 600 et 700 cm^{-1} et la bande à 705 cm^{-1} est bien dans ce domaine spectral. Mais comme la conjugaison avec des liaisons C=C ou C=S augmente probablement la constante de force et accroît la fréquence, il n'est pas impossible que les bandes à 870 et 807 cm^{-1} proviennent également de fréquences de vibration d'un tel groupement.

Le fait que la fréquence de vibration de la liaison C—S est très sensible à la nature des liaisons adjacentes et la position de ces bandes dans le domaine de fréquences basses rend impossible toute attribution formelle.

Diffraction des rayons X. — La technique utilisée est la méthode de Debye et Scherrer, la radiation étant λK_α du cuivre 1,54 Å. Nous présentons une photographie du diagramme de diffraction sur la figure 2 et les distances des plans réticulaires déterminées à partir des raies observées sur le tableau ci-après.

Nº des raies.	d (Å).	Nº des raies.	d (Å).
Un anneau superposé à une raie à	7,3	15	2,42
1	5,8	Al	–
2	4,18	16	2,29
3	4,10	17	2,13
4	3,90	18	2,12
5	3,85	Al	–
6	3,58	19	1,98
7	3,45	20	1,90
8	3,35	21	1,83
9	3,22	22	1,78
10	3,12	23	1,76
11	3,08	24	1,73
12	2,85	25	1,70
13	2,62	26	1,64
14	2,50	27	1,62
		28	1,60

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) B. V. Lengyel, *Ber.*, 26, 1893, p. 2963.
(2) A. O. Diallo, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5386.
(3) A. R. Blake, W. T. Eeles et P. P. Jennings, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 691.
(4) A. O. Diallo, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1409.
(5) E. Whalley, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 2105.
(6) R. N. Haszeldine et J. M. Kidd, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3871.
(7) L. J. Bellamy et A. E. Rogasch, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2218.
(8) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Cº Limited, London.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie physique et Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 350, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Comportement polyélectrolytique de la poly-(vinyl-2 pyridine) en solution.* Note (*) de MM. **Eric Selegny** et **Guy Muller**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons entrepris l'étude en solution de la poly-(vinyl-2 pyridine) polymérisée radicalairement (échantillon poly dispersé P-2-VPr) et ioniquement [échantillons isomoléculaires P-2VPI et P-2-VPA ([1])] en nous intéressant plus particulièrement aux changements de forme et de taille en fonction de l'ionisation.

Les mesures potentiométriques, spectroscopiques et conductimétriques permettent de déterminer l'importance de l'ionisation. Les mesures de viscosité et de diffusion de la lumière effectuées sur la *P-2-VP isomoléculaire*, montrent bien des variations de forme et de taille en fonction de l'ionisation. Cependant, il apparaît que *l'extension la plus grande ne se produit pas pour l'ionisation totale* (si le polymère peut se trouver sous forme totalement ionisée); des contre-ions peuvent être attirés par les groupements chargés et provoquer *un réenroulement des chaînes* ce qui entraîne une diminution de la viscosité et du rayon de giration en excès d'acide.

Il est généralement admis que l'ionisation d'un polyélectrolyte provoque une extension et un déroulement des chaînes de polymère dus à la répulsion entre groupements chargés [([2]), ([3])]. Les macromolécules passent de la forme « pelote » (ionisation nulle) à la forme étirée (ionisation totale). Ces variations de forme et de taille se traduisent par une modification de la viscosité et des paramètres caractéristiques de la forme (rayon de giration, dissymétrie). Dans notre cas, nous avons observé une extension maximale à pH 2 suivie d'une rediminution de forme et de taille en excès d'acide.

Étude potentiométrique. — En solution aqueuse, le P-2-VP est une base beaucoup plus faible que le monomère éthyl-2 pyridine (qu'on peut considérer comme le motif se répétant dans les chaînes de P-2-VP).

Les courbes de neutralisation, effectuées à différentes forces ioniques, ne font apparaître *aucune différence entre les polymères radicalaire et ionique.*

En milieu de force ionique élevée (KCl 3 N), la courbe de neutralisation du polymère tend vers celle du monomère, sans l'atteindre.

Fixation des ions sur les chaînes de P-2-VP. — Les mesures potentiométriques, à l'aide d'électrodes de verre ou réversibles pour Cl^-, donnent la même réponse dans les solutions aqueuses des poly-ions que dans leur *ultrafiltrat*, ce qui permet d'étalonner la variation de l'activité de ces ions et de calculer les *taux fixés* sur les microphases de polymères.

Le calcul montre (*fig.* 1) qu'on atteint une limite qui reste toujours loin de l'ionisation totale; cependant, la potentiométrie devient imprécise lorsque la proportion d'ions H^+ libres en solution est grande devant la quantité d'ions H^+ fixés (excès d'acide). La mesure des Cl^- fixés montre d'autre part, que les chaînes de P-2-VP tendent à attirer une proportion croissante de Cl^- au fur et à mesure de l'addition d'acide.

CONDUCTIMÉTRIE. — Les variations de conductivité de P-2-PVA en fonction de l'ionisation, confirment les résultats potentiométriques :

— d'une part, le monomère est plus ionisé que le polymère;

— d'autre part, pour ce dernier une cassure très nette apparaît bien avant l'équivalence théorique (E_{th}) (*fig.* 2).

SPECTROSCOPIE. — La spectrophotométrie dans *l'ultraviolet*, déjà employée par Katchalsky ([4]), indique que le polymère serait ionisé au maximum en grand excès d'acide (pH 0,5). Mais cette méthode seule ne nous semble pas suffisante pour déterminer la proportion exacte d'ions pyridinium. Par contre, les *spectres infrarouges* mettent en évidence les

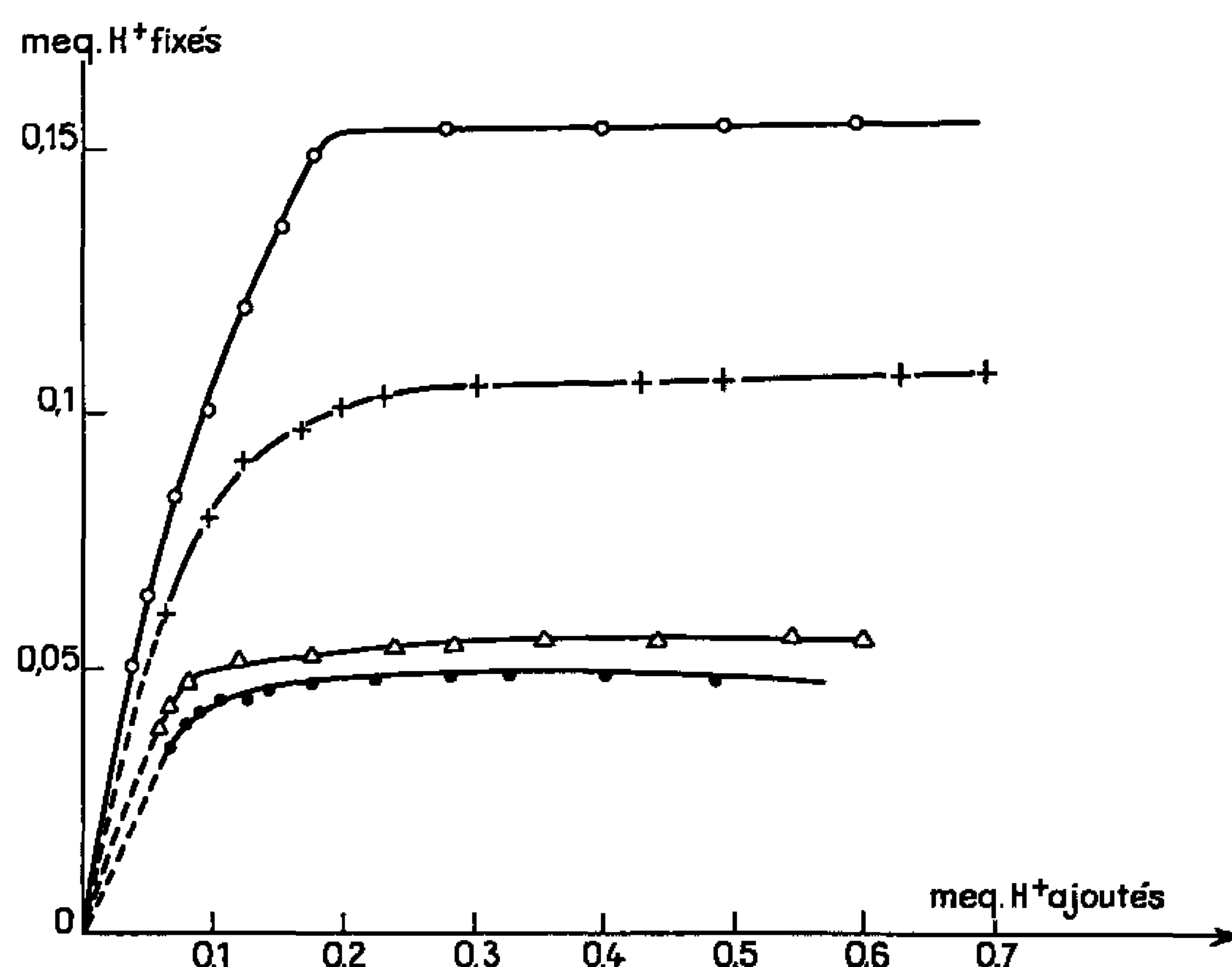


Fig. 1. — Fixation des protons sur P-2-VPA (0,17 méquiv dans 50 cm³).

● H_2O;

△ KCl 0,01 N;

+ KCl N;

○ Monomère 2-éthylpyridine (0,17 méquiv dans 50 cm³) dans KCl N.

bandes caractéristiques du groupement NH^+ (2 300-2 500 cm^{-1}). En fonction de l'ionisation, les bandes d'absorption infrarouge, dues aux vibrations des H du noyau non ionisé, subissent un déplacement lorsque le doublet qui participait à la mésomérie se trouve à nouveau localisé sur l'azote par la formation de l'ion pyridinium. Cela devrait nous permettre une détermination précise de l'ionisation et une comparaison avec l'ultraviolet.

ÉTUDE VISCOSIMÉTRIQUE. — Des mesures effectuées dans divers solvants organiques montrent que c'est dans le *méthanol* que la viscosité de P-2-PVI est la plus élevée. Il y a une très légère ionisation de P-2-VPI dans les solvants polaires (méthanol, DMF).

	(η) (ml/g).		
	Méthanol.	DMF.	Dioxanne.
P-2-VPI..............	57	40	26

Dans les mélanges méthanol-eau, l'addition de précipitant (eau) provoque un pelotonnement des chaînes de P-2-PVI, jusqu'au point de précipitation [(η) = 57 ml/g dans le méthanol et 20ml/g dans le mélange 50-50].

En milieu aqueux, la P-2-PVA se conduit comme un polyélectrolyte (augmentation de (η) (sp/c) avec la dilution et l'extrapolation à C=O impossible); on observe des variations très nettes de (η) (sp/c) en fonction du pH.

	(pH).				
	1,75	2,60	3,14	3,70	4,10
(η) (sp/c) (ml/g).........	250	180	170	130	124

Il est possible de faire *disparaître le comportement polyélectrolytique* par addition d'un sel (KCl, LiCl). On observe *un abaissement de la viscosité*

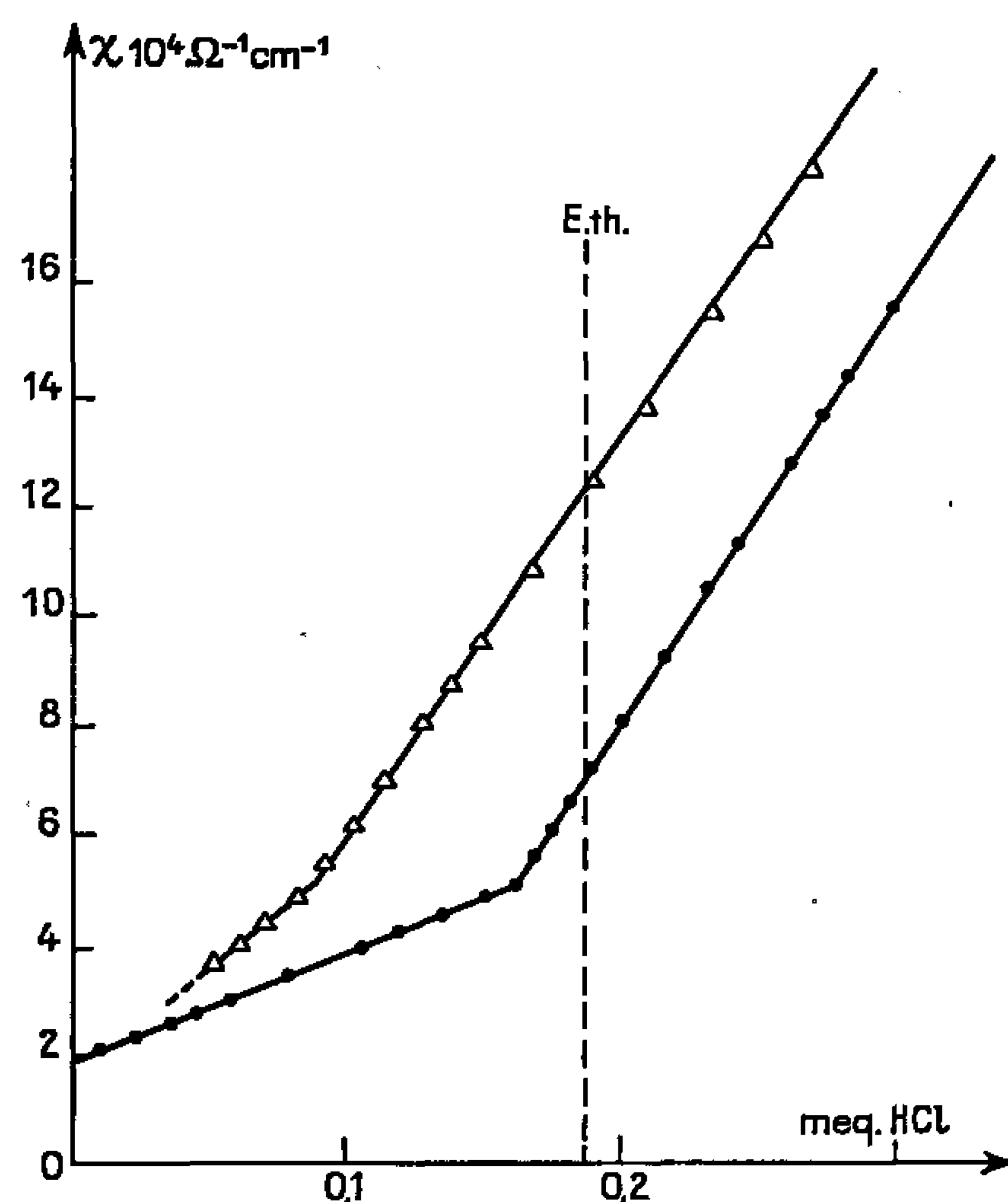


Fig. 2. — Variations de conductivité dans l'eau.
● Monomère 2-éthylpyridine (0,19 méquiv dans 50 cm^3);
△ P-2-VPA (0,19 méquiv dans 50 cm^3).

et l'extrapolation à C=O est rendue possible

(η) = 90 ml/g, pH 1, KCl 0,1 N;
(η) = 30 ml/g, pH 4,9.

En excès d'acide, la viscosité diminue :

	(η) (ml/g).			
	HCl 0,02 N.	HCl N.	H_2SO_4 0,01 N.	H_2SO_4 N.
P-2-VPI...............	215	63	151	51

Diffusion de la lumière. — *L'isomolécularité* de P-2-VPA évite des risques d'erreurs d'interprétation mettant en cause l'hétérogénéité. Nous

avons observé *une variation de l'incrément d'indice en fonction du pH*, assez importante pour devoir en tenir compte dans les calculs :

	Dioxanne.	Butanone.	pH (aq.). 3,85.	3.	2.	Milieu aqueux à pH 0,6.
R (Å)	340	340	600	780	1070	660
$B.10^4$	0	0	—2,8	0,6	4,2	1,4
Dissymétrie $\left(Z = \frac{I \text{ à } 45^\circ}{I \text{ à } 135^\circ}\right)$	1,12	1,10	1,66	2,16	3,17	1,60
$\overline{Mp}.10^6$	0,41	0,41	0,40	0,43	1,0	1,0

En conclusion : Les variations du *rayon de giration* R et de la *dissymétrie* Z en fonction du pH, mettent bien en évidence un *changement de forme et de taille*, en accord avec les mesures viscosimétriques. (L'extension la plus grande a lieu pour pH 2). Les valeurs de B montrent qu'il y a un maximum de répulsion entre les particules pour cette même valeur du pH. En excès d'acide, les contre-ions diminuent les interactions (décroissance de B).

La variation de $\overline{Mp}$ doit être attribuée à la présence des *contre-ions autour des chaînes;* cette « *atmosphère ionique* » accroît le volume de l'enveloppe diffusante et entraîne une augmentation de la masse en poids. *Les masses mesurées sont donc des « masses apparentes »* ([6]) dont les valeurs sont supérieures à la masse réelle. Il faudrait encore mesurer l'incrément d'indice à *potentiel chimique constant* (par ultra-filtration ou équilibre de dialyse).

(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) G. Champetier, M. Fontanille, A. C. Korn et P. Sigwalt, *J. Pol. Se.*, 58, 1962, p. 911.
([2]) H. Kuhn, O. Kunzle et A. Katchalsky, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1944.
([3]) R. M. Fuoss, U. P. Strauss, *J. Pol. Sc.*, 3, 1948, p. 246.
([4]) A. Katchalsky et I. R. Miller, *J. Pol. Se.*, 13, 1954, p. 57.
([5]) W. Stenstrum et N. Goldsmith, *J. Phys. Chem.*, 30, 1926, p. 1683.
([6]) A. Vrij et J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Se.*, 17, 1962, p. 570.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Pyrolyse ménagée de l'acide phénylphosphorique et des sels d'ammonium de quelques esters phosphoriques.* Note (*) de MM. **Jean Devillers**, **Aurelio Munoz**, **Jacques Navech** et **Jean-Pierre Vives** (†), présentée par M. Georges Champetier.

L'acide phénylphosphorique, le phénylphosphate diammonique et le diphénylphosphate d'ammonium, chauffés dans un vide de 12-15 mm de mercure au voisinage de leur point de fusion donnent naissance à des polyphosphates de masse moléculaire voisine de 2 000. Des schémas de réaction sont proposés.

Nous avons observé [1] que l'acide éthylphosphorique chauffé pendant 60 h à 110-120°C dans le vide de la trompe à eau, perd, par acidolyse, uniquement de l'éthanol. Un travail analogue a été répété pour l'acide phénylphosphorique, le phénylphosphate diammonique et le diphénylphosphate d'ammonium.

Conditions expérimentales. — Les différents composés ont été portés à une température voisine de leurs points de fusion respectifs dans un pistolet à dessécher chauffé par l'ébullition à reflux d'un liquide approprié, et relié au vide de la trompe à eau par l'intermédiaire d'un piège à neige carbonique-alcool. La perte de poids des échantillons était mesurée périodiquement. Le chauffage a été arrêté au moment où la réaction devenait trop lente pour entraîner une perte de poids décelable.

Pyrolyse de l'acide phénylphosphorique. — Chauffé dans les mêmes conditions que l'acide éthylphosphorique (110°, 12-15 mm de mercure), l'acide phénylphosphorique perd 32 % de son poids en 64 h. La composition centésimale du pyrolysat brut (%) : C 24,06; H 3,80; P 26,22, confirme l'hypothèse selon laquelle la perte de poids serait due à un départ exclusif de phénol. Ceci a été confirmé par l'étude des produits volatils condensés dans le piège, lesquels ne renfermaient pas d'eau. La chromatographie bidimensionnelle du pyrolysat brut a montré qu'à côté des polyphosphates formés il restait encore de l'acide phénylphosphorique non condensé.

Pyrolyse du phénylphosphate diammonique. — La perte de poids du produit (à 110°C, 12-15 mm de mercure) a atteint après 160 h 47,8 %. On a mis successivement en évidence un départ d'ammoniac au voisinage du point de fusion, puis de phénol (recueilli cristallisé et exempt d'eau).

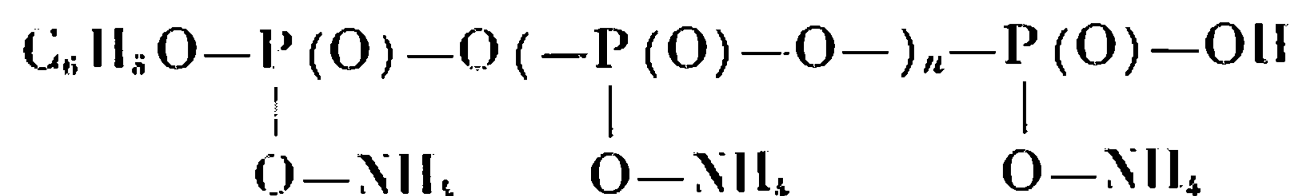
Analyse du pyrolysat brut (%) : C 10,71; H 4,27; N 12,47; P 28,78.

La chromatographie bidimensionnelle a montré que ce pyrolysat était constitué par deux fractions séparées par extraction par le méthanol. La fraction insoluble dans le méthanol (75 % du produit brut) est une poudre blanche insoluble dans l'éthanol et soluble dans l'eau.

Analyse (%) : C 3,58; H 4,25; N 13,55; P 31,17.

L'azote est sous forme ammoniacale. D'autre part, l'analyse potentiométrique du produit après passage sur colonne d'amberlite I. R. 120 a

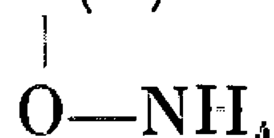
montré l'existence de deux acidités correspondant respectivement à des taux en azote, avant échange, de 12,62 et 1,09 %. Ces résultats peuvent s'interpréter par une formule moyenne — correspondant à une masse moléculaire de l'ordre de 2 000 — telle que



Pour $n = 19$. Calculé % : C 3,38; H 4,22; N 13,79; P 30,54. M = 2137. La fraction soluble dans le méthanol (25 % du produit brut environ) a été identifiée comme étant du phénylphosphate monoammonique souillé de faibles quantités de sel diammonique et d'acide libre.

Analyse : $C_6H_{10}O_4PN$, calculé %, C 37,69; H 5,23; N 7,32; P 16,23; trouvé %, C 35,75; H 5,29; N 7,40; P 17,02.

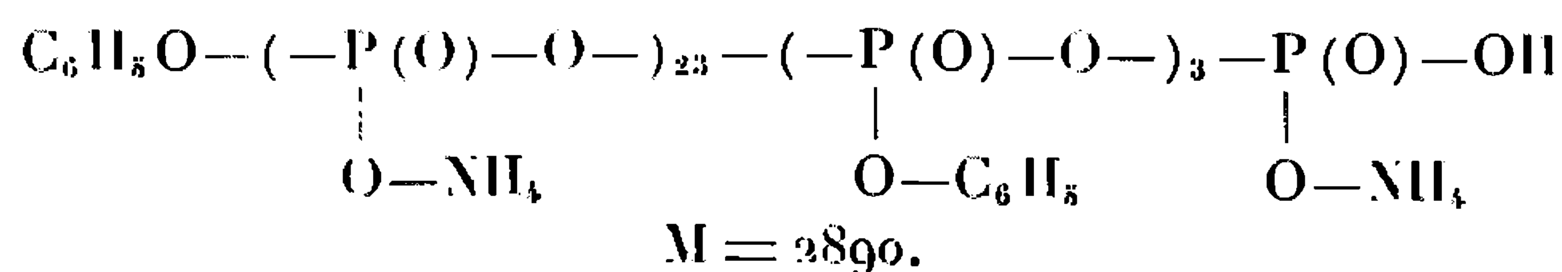
L'analyse potentiométrique, après passage sur colonne d'amberlite I. R. 120, a montré une acidité forte correspondant à la fraction salifiée et une acidité faible correspondant à un taux de OH acides de 8,60 % (8,90 % pour



Pyrolyse du diphénylphosphate d'ammonium. — Chauffé pendant 300 h à 155°C, 12-15 mm de mercure, le diphénylphosphate d'ammonium perd 50 % de son poids. Les produits volatils formés sont l'ammoniac, du phénol et une faible quantité d'eau. L'analyse par Kjeldahl du pyrolysat brut a montré en outre l'existence d'azote non ammoniacal : sans minéralisation : N 4,59 %; après minéralisation : N 5,83 %.

La chromatographie bidimensionnelle montre quatre taches, dont trois de forte intensité, correspondant toutes à des produits phosphorés acides. La fraction du pyrolysat insoluble dans l'éthanol (56 % du produit brut) est constituée par deux produits séparés par le méthanol : l'insoluble (51 % du produit brut) est une poudre blanche de composition élémentaire (%) : C 9,82; H 4,12; N 11,60; P 28,91.

De plus, un dosage potentiométrique, après passage sur amberlite I. R. 120 a montré une acidité forte correspondant à 11,62 % d'azote et une acidité faible (qui serait libre dans le produit initial) de 0,72 % de OH. Ces chiffres s'accordent avec la formule moyenne



Calculé % : C 9,96; H 4,05; N 11,62; P 28,96.

La fraction soluble dans le méthanol est également une poudre blanche (5 % du produit brut). Les résultats analytiques montrent que c'est du diphénylpyrophosphate diammonique.

Analyse : $C_{12}H_{18}O_7N_2P_2$, calculé %, C 39,56; H 4,94; N 7,69; P 17,03; trouvé %, C 39,64; H 4,60; N 7,44; P 17,70.

La fraction soluble dans l'éthanol (44 % du produit brut) est plus complexe. Sa reprise par l'eau permet d'isoler une fraction (25,7 % du produit brut) constituée essentiellement par du diphénylphosphate d'ammonium qui n'a pas réagi (53 % de la fraction) et du diphénylpyrophosphate d'ammonium. Dans la fraction insoluble dans l'eau, on a isolé et mis en évidence par chromatographie à côté d'acide diphénylphosphorique impur (12,5 % du produit brut) une fraction constituée par du diphénylphosphamide renfermant un peu d'acide diphénylphosphorique, comme le montre l'analyse :

Calculé % pour le diphénylphosphamide : C 57,83; H 4,81; N 5,62; P 12,44.

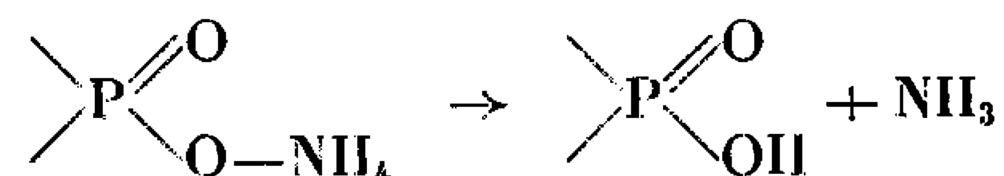
Calculé % pour l'acide diphénylphosphorique : C 57,60; H 4,40; N 0; P 12,40.

Trouvé % : C 57,77; H 4,60; N 3,99; P 12,94.

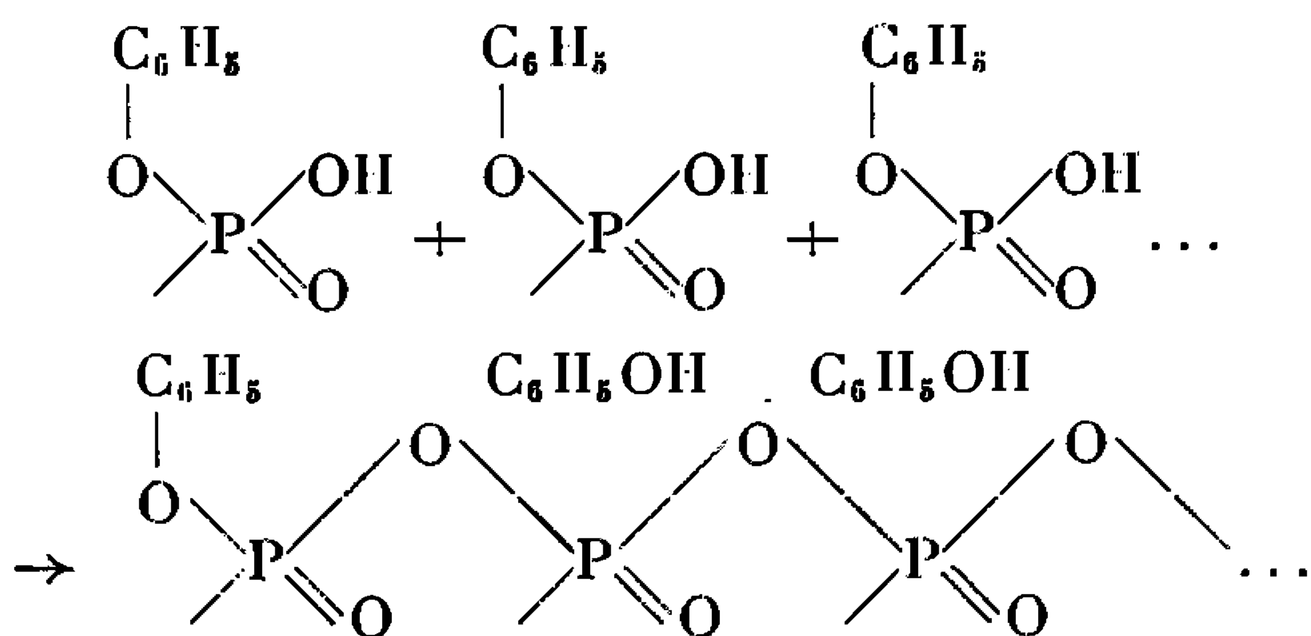
Cette fraction ne contenait pas d'azote ammoniacal.

Mécanisme des réactions. — Ces résultats peuvent s'expliquer ainsi :

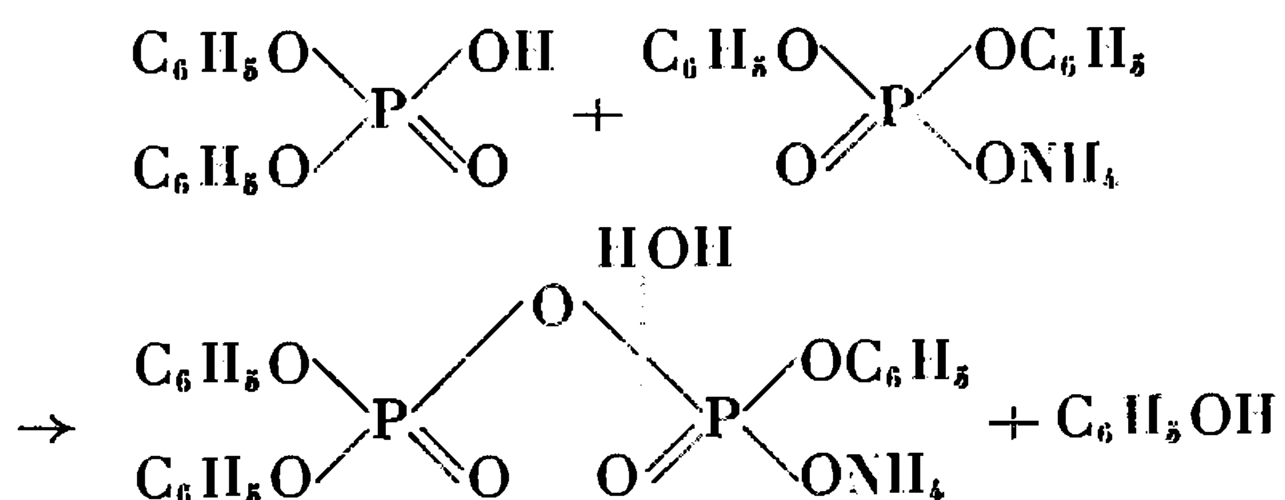
— Dans un premier stade les sels d'ammonium perdent de l'ammoniac :



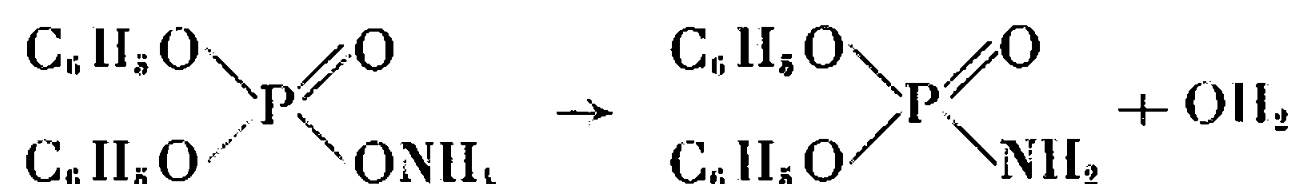
— Les acides ainsi formés se condensent en des polyphosphates :



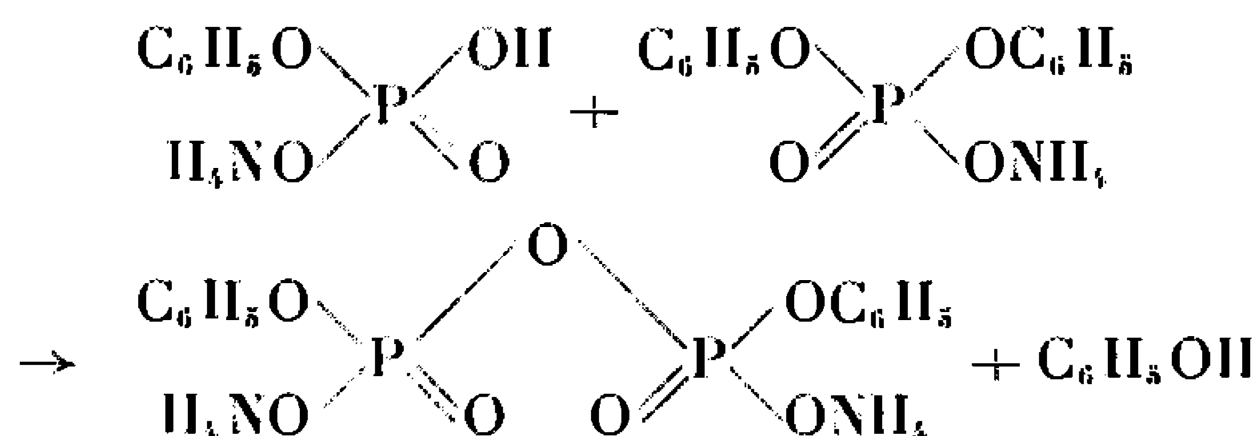
— Pour le diphénylphosphate d'ammonium, il y aurait d'abord formation d'un pyrophosphate dissymétrique :



clivé ensuite par l'eau provenant de réactions secondaires donnant entre autres produits du diphénylphosphamide :



Le phénylphosphate monoammonique prenant ainsi naissance et décelé à l'état de traces par chromatographie, se condenserait selon le schéma précédent, d'une part, avec d'autres molécules identiques ou des molécules d'acide diphénylphosphorique pour donner des polyphosphates, d'autre part, avec du diphénylphosphate d'ammonium formant ainsi du diphényl-pyrophosphate diammonique :



(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) A. MUNOZ, J. P. VIVES, J. DEVILLERS et F. MATHIS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1927.

(*Laboratoire de Chimie-physique II, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherche de relations entre les indices statiques et dynamiques dans les états excités des hydrocarbures conjugués alternants pairs*. Note (*) de MM. **Milan Trsic**, **Georges Bessis**, **Odilon Chalvet** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est connu qu'on peut rendre compte de la réactivité chimique des hydrocarbures conjugués alternants, dans leurs états fondamentaux, indifféremment au moyen des indices dynamiques (barrière de potentiel) ou des indices statiques (valence libre, autopolarisabilité, etc.) ([1]).

La thermodynamique statistique et la théorie du complexe activé ([2]) permettent de donner un fondement théorique solide aux premiers, l'emploi des seconds est justifié par les excellentes corrélations les reliant aux premiers ([3]).

Toutefois, dans la confrontation des résultats de calcul et des mesures de constante de vitesse, l'analyse statistique laisse penser que les indices dynamiques sont légèrement en meilleur accord avec l'expérience que les indices statiques ([4]).

Dans les états excités la même confrontation amène des conclusions opposées, au point que si les indices statiques rendent assez bien compte de la réactivité il semble n'y avoir aucune relation entre la barrière de potentiel et la constante de vitesse ([5a,b]).

Il nous a paru utile de voir ce que deviennent pour les états excités les relations entre indices dynamiques et indices statiques. Dans la présente Note, on traite le cas des hydrocarbures alternants pairs, plus explicitement : le benzène, le naphtalène, le biphényle, l'anthracène, le phénanthrène, le pyrène, le 1.2-benzanthracène, le naphtacène, l'anthanthrène, qui sont supposés soumis à l'attaque d'un réactif radicalaire, nucléophile, ou électrophile, la réaction pouvant se faire par l'intermédiaire de l'état excité singulet ou triplet.

Pour les molécules et les complexes intermédiaires, on a calculé les orbitales moléculaires et les énergies des états fondamentaux au moyen de la méthode de Pariser, Parr et Pople ([6a,b]) avec les hypothèses suivantes :

a. les molécules sont supposées planes;

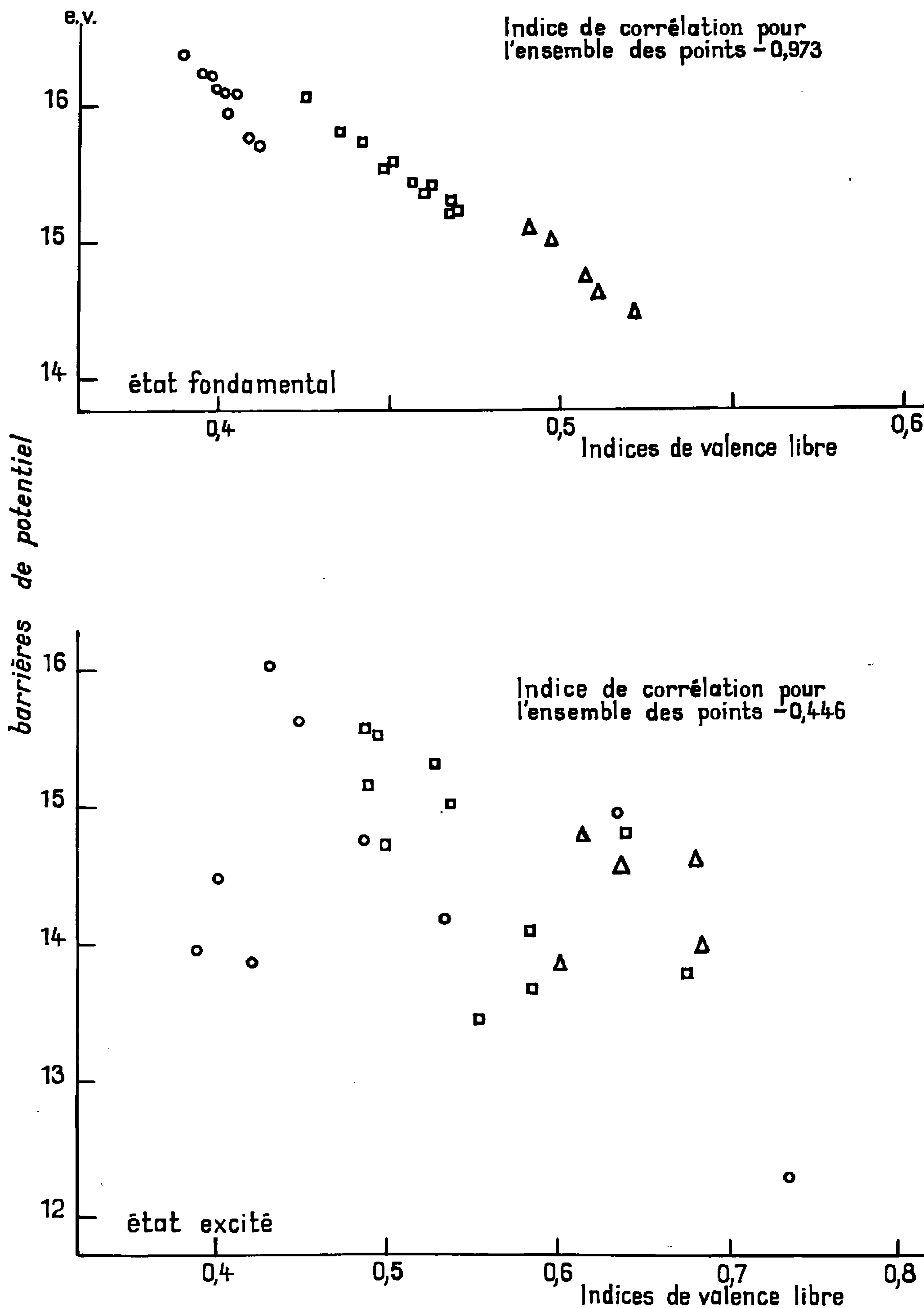
b. les distances interatomiques entre atomes de carbone voisins sont prises toutes égales à 1,40 Å;

c. le potentiel d'ionisation du carbone est pris égal à —11,22 eV;

d. les intégrales β cœur sont prises égales à —2,39 eV.

Les énergies et les indices statiques des premiers états excités sont calculés en utilisant la méthode de l'orbitale virtuelle ([7]).

De cet ensemble, nous avons extrait le cas des réactions radicalaires dans l'état excité singulet. La figure résume les résultats obtenus, à



Corrélation entre barrières de potentiel radicalaires et indices de valence libre.
Symboles :

○, molécules appartenant au groupe 0;

□, groupe 1;

Δ, groupe 2, selon laclassification proposée par Koutecky ([8]).

titre de comparaison nous donnons le schéma correspondant à une réaction radicalaire dans l'état fondamental.

La situation est tout à fait semblable dans le cas des réactions électrophiles et nucléophiles.

Le simple examen des dessins et de la valeur de l'indice de corrélation 0,446 permet de conclure qu'il n'existe pas de relation simple et générale entre indice statique et dynamique dans l'état excité.

On pourrait objecter à ce résultat que si la technique de calcul utilisée conduit à des énergies différentes pour les états singulets et triplets, elle attribue aux valences libre les mêmes valeurs.

Cependant, le calcul des indices de valence libre avec des orbitales autocohérentes qui minimisent les énergies des premiers états singulet et triplet des mêmes molécules n'apporte aucun changement à la conclusion générale du travail.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) *Voir* par exemple, R. Daudel, R. Lefebvre et C. Moser, *Quantum Chemistry. Methods and Applications,* Interscience Publishers Inc., New York, 1959.

(2) S. Glasstone, K. Laidler et H. Eyring, *The Theory of Rate Processes,* Mac Graw Hill, 1941.

(3) *Voir* (1) et O. Chalvet, R. Daudel et J. Kaufman, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 490.

(4) S. S. Sung, O. Chalvet et R. Daudel, *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 31.

(5) (*a*) D. A. de Bie et E. Havinga, *Tetrahedron,* 21, 1965, p. 2359; (*b*) G. Feller, Résultats non publiés.

(6) (*a*) R. Pariser et G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466; (*b*) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.

(7) *Voir* (1) et R. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 168.

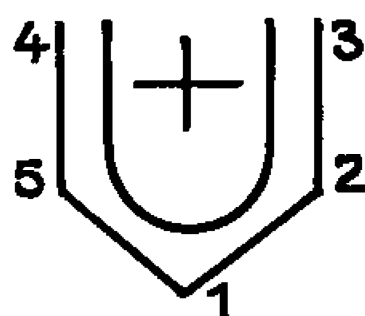
(8) S. Koutecky, R. Zahrannik et J. Cizek, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 169.

(*Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de la structure électronique de l'ion benzénium par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques améliorée.* Note (*) de Mlle **Danielle Chappelet** et M. **Louis Pujol**, présentée par M. Louis de Broglie.

En vue d'une étude théorique de la réactivité électrophile des molécules aromatiques, nous avons étudié par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée (1) l'ion benzénium $C_6H_7^+$, résultant de la fixation d'un proton sur la molécule de benzène.

Nous avons limité le problème au système de quatre électrons π répartis sur les cinq atomes de carbones hybridés en sp_2, suivant le schéma :



Par essais successifs nous avons obtenu la cohérence entre les charges électroniques π postulées et celles obtenues en fin de calcul. Nous avons de même déterminé la géométrie de l'ion qui correspond à la géométrie calculée.

Les calculs conduisent alors aux fonctions d'onde moléculaires et aux énergies associées suivantes :

$$\varphi_1 = 0{,}607X'_1 + 0{,}467(X'_2 + X'_5) + 0{,}312(X'_3 + X'_4) \quad e_1 = -21{,}612\ \text{eV},$$
$$\varphi_2 = 0{,}481(X'_2 - X'_5) + 0{,}518(X'_3 - X'_4) \quad e_2 = -19{,}659\ \text{eV},$$
$$\varphi_3 = 0{,}609X'_1 - 0{,}020(X'_2 + X'_5) - 0{,}561(X'_3 + X'_4) \quad e_3 = -12{,}217\ \text{eV},$$
$$\varphi_4 = -0{,}518(X'_2 - X'_5) + 0{,}481(X'_3 - X'_4) \quad e_4 = -7{,}713\ \text{eV},$$
$$\varphi_5 = -0{,}511X'_1 + 0{,}530(X'_2 + X'_5) - 0{,}297(X'_3 + X'_4) \quad e_5 = -4{,}801\ \text{eV}.$$

Les X'_i représentent les orbitales atomiques orthogonalisées suivant Löwdin (2).

Les indices de liaisons $l_{12} = 0{,}567$, $l_{23} = 0{,}790$ permettent d'obtenir, par la relation

$$d_{pq} = (1{,}52 - 0{,}19\, l_{pq})\sqrt{\frac{3{,}25}{Z}} \quad (3),$$

les distances interatomiques suivantes :

$$d_{12} = 1{,}399\ \text{Å}, \qquad d_{23} = 1{,}357\ \text{Å}.$$

Les distances sont en accord avec la géométrie postulée, soit

$$d_{12} = 1{,}39\ \text{Å}, \qquad d_{23} = 1{,}35\ \text{Å}.$$

Ceci met en évidence la modification de la géométrie du cycle benzénique par protonation (modification qui ne semble pas avoir été signalée dans les différents travaux théoriques concernant cet ion).

Les charges π nettes calculées sont les suivantes :

$$q_1 = 0,71, \qquad q_2 = 0,93, \qquad q_3 = 0,71.$$

Les charges de départ étant

$$q_1 = 0,69, \qquad q_2 = 0,95, \qquad q_3 = 0,70.$$

Par ailleurs rappelons que la résonance magnétique nucléaire permet d'obtenir, moyennant certaines hypothèses, un diagramme des charges π. C'est ainsi que C. Maclean et L. Mackor [4] obtiennent à partir des spectres les charges suivantes pour l'ion pentaméthylbenzénium :

$$q_1 = 0,78, \qquad q_2 = 0,84, \qquad q_3 = 0,75.$$

Les charges que nous avons calculées diffèrent de celles-ci, alors qu'en série aromatique les charges calculées par la méthode L. C. A. O. améliorée sont en très bon accord avec celles obtenues à partir de la R. M. N. [[5], [6]]. Néanmoins notre diagramme se rapproche plus du diagramme R. M. N. que ceux obtenus par les méthodes : L. C. A. O. empiriques ($q_1 = 0,66$, $q_2 = 1,00$, $q_3 = 0,66$), S. C. F. ($q_1 = 0,61$, $q_2 = 1,033$, $q_3 = 0,66$) ou S. C .F. avec interaction de configuration ($q_1 = 0,72$, $q_2 = 1,00$, $q_3 = 0,64$) [4].

On peut penser que ce désaccord avec les charges calculées à partir de la R. M. N. provient du modèle simple que nous avons utilisé et qu'il faut introduire le groupement CH_2 dans le système conjugué de l'ion; ceci paraît d'ailleurs confirmé par l'étude du spectre R. M. N. de l'ion pentaméthylbenzénium [7].

Dans cette hypothèse nous avons calculé les caractéristiques électroniques de l'ion par la méthode S. C. F. classique (sans *réduction* des intégrales) [8].

Pour cela nous avons considéré l'ion comme un système conjugué comportant six orbitales de type *p* portées par les atomes de carbone et une orbitale ψ construite à partir des orbitales 1 *s* des atomes d'hydrogène du groupement CH_2; soit

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(s_1 - s_2),$$

S, intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques s_1 et s_2, ψ admettant le plan du cycle comme plan d'antisymétrie.

Nous avons choisi pour l'orbitale ψ une charge effective $Z = 1$.

A la cohérence des charges postulées et calculées, nous avons obtenu les charges π nettes :

$$q_1 = 0,74, \qquad q_2 = 0,88, \qquad q_3 = 0,76.$$

Il est intéressant de remarquer que ce diagramme est voisin du diagramme R. M. N., ce qui confirme l'hypothèse concernant le groupement CH_2.

Les indices de liaison

$$l_{12} = 0,575 \qquad \text{et} \qquad l_{23} = 0,781$$

conduisent aux distances interatomiques :

$$d_{12} = 1,393\,\text{Å}, \qquad d_{23} = 1,358\,\text{Å},$$

en excellent accord avec celles obtenues pour le modèle à cinq centres.

Les énergies de transitions spectrales calculées (méthode L. C. A. O. améliorée) sont

$$\Delta E_{23} = 2,60\,\text{eV}, \qquad \Delta E_{13} = 4,56\,\text{eV}$$

pour les deux premières transitions, de symétrie respectives

$$A_1 \rightarrow B_2 \quad \text{et} \quad A_1 \rightarrow A_1$$

Expérimentalement Reid (9) donne pour le spectre du benzène en milieu HF + BF_3 et pour la première transition : 2,97 eV.

La valeur que nous avons calculée est en accord correct avec celle-ci. Cependant C. Maclean et L. Mackor (10) ont obtenu pour l'ion pentaméthylbenzénium 3,29 et 4,56 eV. Ils indiquent par ailleurs, qu'ils n'ont pu obtenir les résultats expérimentaux de Reid.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19 et 434.
(2) P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
(3) A. Julg, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.
(4) C. Maclean et E. L. Mackor, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 241.
(5) A. Julg et P. Carles, *J. Chim. Phys.*, 10, 1965, p. 1134.
(6) L. Pujol et A. Julg, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 717.
(7) C. Maclean, J. H. Van der Waals et E. L. Mackor, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 247.
(8) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.
(9) C. Reid, *J. amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3264.
(10) G. Dallinga, E. L. Mackor et A. Verrijn Stuart, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 123.

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, place Victor Hugo, Marseille.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude spectrophotométrique des solutions de gaz sulfureux dans les mélanges d'eau et de méthanol.* Note (*) de Mme **Denise Devèze**, présentée par M. Georges Champetier.

Détermination à 25°C du cologarithmc de la première constante d'acidité du gaz sulfureux dissous dans des mélanges d'eau et de méthanol à 10, 20, 45 et 70 % en poids de méthanol. Détermination du coefficient d'extinction moléculaire apparent du gaz sulfureux dissous, associé au solvant.

Nous avons appliqué la méthode spectrophotométrique mise au point précédemment ([1]), en remarquant que, dans le méthanol comme dans l'eau, le maximum d'absorption est situé à 276 mμ. Le gaz sulfureux dissous et non ionisé peut exister sous deux formes :

— une forme associée au solvant et responsable de l'absorption à 276 mμ : SO_2, ROH;

— une forme chimiquement liée au solvant et transparente dans cette zone de longueurs d'onde : SO_3HR.

Soit $K_s = (SO_3HR)/(SO_2, ROH)$ (R étant H ou CH_3), la constante d'association chimique avec le solvant. On détermine par la méthode spectrophotométrique une constante d'ionisation globale telle que

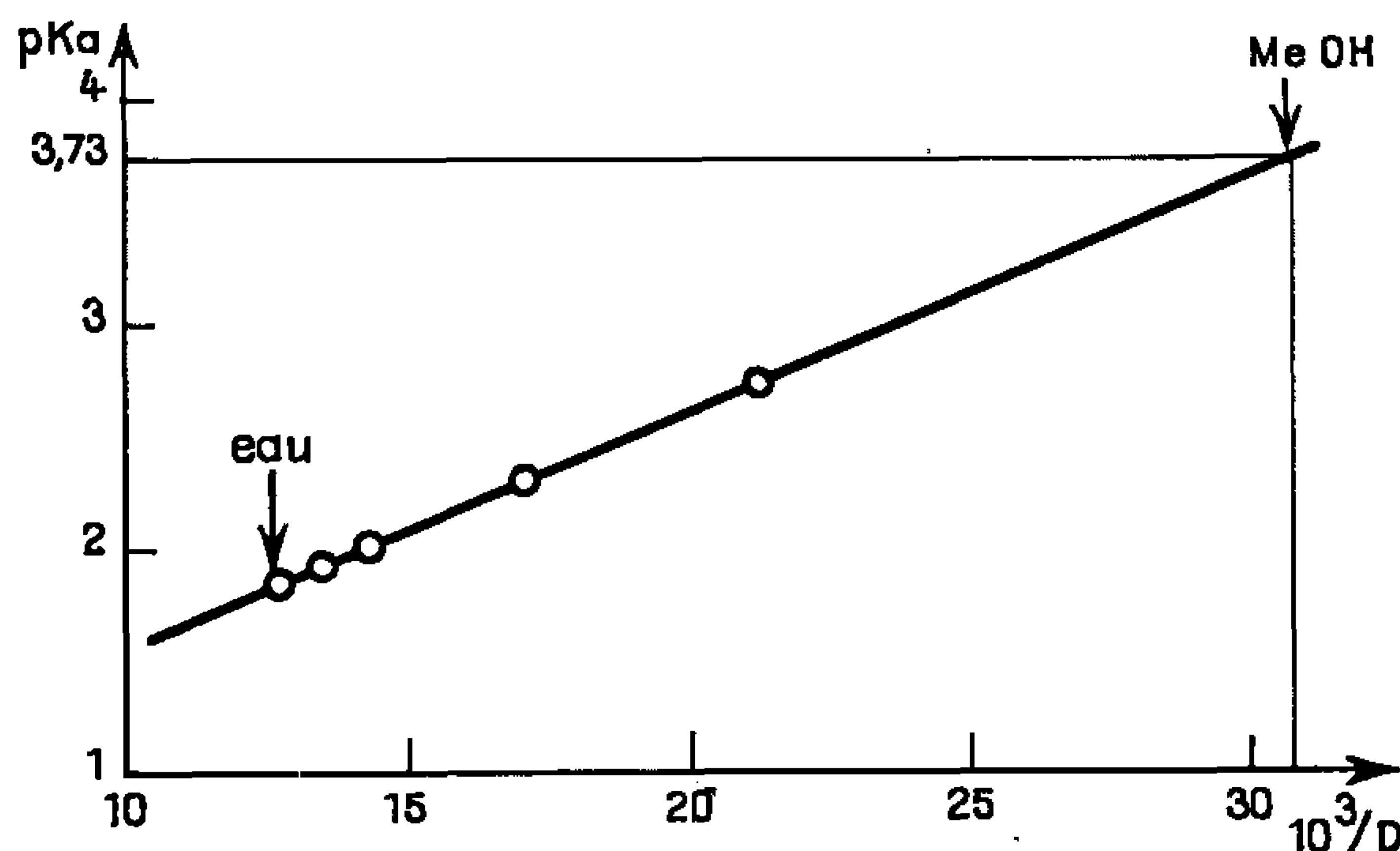
$$pK_{a\,(\text{global})} = pK_{a\,(SO_2,\,ROH)} + \log(1 + K_s).$$

Solvants. — L'eau est distillée dans un appareil en verre, filtrée et dégazée. Le méthanol R.P. est traité par le magnésium activé à l'iode et distillé sous azote à l'abri de l'humidité et du gaz carbonique ([2]).

Solutions. — Nous avons préparé des solutions mères S_M de gaz sulfureux environ 0,5 M dans le méthanol pur. Outre les précautions décrites précédemment ([1]), nous avons fait passer le gaz sulfureux à travers une colonne de sulfate de calcium anhydre (driérite) immédiatement avant le barbotage dans le méthanol. Entre chaque manipulation effectuée sous azote, les solutions sulfureuses étaient conservées à l'abri de l'air et de la lumière, en flacons rodés de 25 cm³, entièrement remplis. Nous avons pu constater, tant lors des dosages iodométriques que lors des mesures spectrophotométriques, que les solutions n'étaient pas immédiatement en équilibre; c'est pourquoi nous avons généralement attendu 24 h pour effectuer les mesures. D'autre part, pour les mesures iodométriques de concentration totale en gaz sulfureux, nous avons ramené les solutions à une concentration d'environ 0,01 à 0,005 M dans l'eau par dilution des solutions mères S_M. Les mesures spectrophotométriques et les mesures iodométriques étaient faites au même moment, sur des solutions stables de concentrations voisines en gaz sulfureux. Dans ces conditions, la reproductibilité des mesures était de l'ordre de 2 %.

On a préparé les solutions tampon d'acide chlorhydrique dans le méthanol pur en faisant barboter (à l'abri du gaz carbonique et de l'humidité) de l'acide chlorhydrique obtenu en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique à 96 % sur du chlorure de sodium baignant dans de l'acide chlorhydrique fumant [3]. Nous avons veillé à ce que ces solutions chlorhydriques ne dépassent pas la concentration 0,5 *m* afin d'éviter tout risque d'estérification du méthanol. Ces solutions ont ensuite été dosées par la soude avec dilution préalable (environ 10 fois) dans l'eau.

Mesures spectrophotométriques. — Pour les déterminations de densités optiques au maximum d'absorption, nous avons utilisé le spectrophotomètre Beckman DU avec des cuves en silice fondue de 1 cm d'épaisseur, remplies complètement et fermées par un bouchon rodé. Pour les vérifications de la loi de Beer [4], nous avons utilisé le spectrophotomètre Cary 15



avec des cuves d'épaisseur variable. Les compartiments des cuves étaient thermostatisés à 25 ± 0,5°C. Les solutions témoins avaient exactement la même composition que les solutions absorbantes à l'exclusion du gaz sulfureux, les différents composants provenant du même échantillon dans les deux cas.

Résultats. — Nous avons utilisé des mélanges d'eau et de méthanol à 10, 20, 45 et 70 % en poids de méthanol. Pour chaque mélange, nous avons réalisé quatre tampons chlorhydriques : 0,1, 0,05, 0,02 et 0,01 *m* [5]. Nous avons, comme précédemment [1], porté sur un graphique $1/\varepsilon' = |SO_2|_{total}/D$ en fonction de $1/m_{H^+}\gamma_\pm^2$, pour chaque mélange.

Il a été démontré que la valeur de K_a pour un mélange donné était la valeur de l'abscisse correspondant à l'ordonnée double de l'ordonnée à l'origine $(1 + K_s)/\varepsilon_0$.

Pour les tampons 0,01 *m* en HCl, une correction d'acidité a dû être faite de la manière suivante : nous avons tracé une première droite sans correction, qui nous a donné un pK_a par excès que nous avons utilisé pour déterminer la concentration Δm_{H^+} des ions H^+ provenant de l'ionisation

du gaz sulfureux dissous. Cela nous a donné pour le tampon chlorhydrique une nouvelle abscisse corrigée par défaut $1/(m_{H^+}+\Delta m_{H^+})\gamma_{\pm}^2$. La droite définitive a été tracée de manière à passer entre les deux points extrêmes d'abscisses respectives $1/m_{H^+}\gamma_{\pm}^2$ et $1/(m_{H^+}+\Delta m_{H^+})\gamma_{\pm}^2$.

La précision sur les ordonnées $1/\varepsilon'$ étant de l'ordre de 2 %, la précision sur les abscisses n'était limitée que par la constance de la concentration des ions H^+ dans les différents tampons (variations inférieures à 1 % pour les tampons HCl 0,1 *m* et HCl 0,05 *m*; de l'ordre de 1 % pour les tampons HCl 0,02 *m* et de l'ordre de 7 % pour les tampons HCl 0,01 *m*).

10 % MeOH :

HCl (*m*)	0,1	0,05	0,02	0,01
$\gamma_{\pm}$	0,783	0,820	0,865	0,896
$\frac{1}{m_{H^+}\gamma_{\pm}^2}$	16,25	29,80	66,7	124
$10^5\frac{1}{\varepsilon'}$	230	259	329	435

$$\frac{\varepsilon_0}{1+K_s} = 533 \pm 15; \qquad pK_a = 1,94 \pm 0,05.$$

20 % MeOH :

HCl (*m*)	0,1	0,05	0,02	0,01
$\gamma_{\pm}$	0,771	0,805	0,855	0,888
$\frac{1}{m_{H^+}\gamma_{\pm}^2}$	16,80	30,9	68,5	126,5
$10^5\frac{1}{\varepsilon'}$	218	235,5	308	398

$$\frac{\varepsilon_0}{1+K_s} = 548 \pm 15; \qquad pK_a = 2,00 \pm 0,05.$$

45 % MeOH :

HCl (*m*)	0,1	0,05	0,02	0,01
$\gamma_{\pm}$	0,708	0,748	0,819	0,860
$\frac{1}{m_{H^+}\gamma_{\pm}^2}$	19,9	35,7	74,6	135
$10^5\frac{1}{\varepsilon'}$	175	183,5	219	260

$$\frac{\varepsilon_0}{1+K_s} = 633 \pm 6; \qquad pK_a = 2,30 \pm 0,05.$$

70 % MeOH :

HCl (*m*)	0,1	0,05	0,02	0,01
$\gamma_{\pm}$	0,637	0,694	0,769	0,818
$\frac{1}{m_{H^+}\gamma_{\pm}^2}$	24,7	41,5	85	149,5
$10^5\frac{1}{\varepsilon'}$	140	144	154	167,5

$$\frac{\varepsilon_0}{1+K_s} = 752 \pm 4; \qquad pK_a = 2,72 \mp 0,05$$ [6].

100 % MeOH : Le coefficient d'extinction moléculaire ε' obtenu dans le tampon HCl 0,15 *m* donne la valeur

$$\frac{\varepsilon_0}{1+K_s} \# \varepsilon' = 753 \pm 5.$$

Le graphique montre que la variation des pK_a est linéaire en fonction de l'inverse de la constante diélectrique. Une linéarité analogue a déjà été vérifiée d'ailleurs pour de nombreux acides. L'extrapolation pour le méthanol pur donnerait $pK_a = 3,73 \pm 0,10$. Il faut remarquer que la méthode spectrophotométrique indique la somme des concentrations des espèces ionisées et des paires d'ions, ce qui pourrait expliquer la faible variation de pK_a entre l'eau et le méthanol pur (de l'ordre de 2 unités), alors que les méthodes conductimétriques conduisent pour ce type d'ionisation à des variations de l'ordre de 5 unités.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) D. Devèze et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6135.

(2) *Technique of Organic Chemistry, Organic Solvents*, VII, 2e éd., Interscience, p. 334.

(3) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, XVI, Masson, Paris, p. 195.

(4) La loi de Beer a été vérifiée pour chaque tampon chlorhydrique et pour tous les mélanges eau-méthanol, dans un domaine de concentration en gaz sulfureux variant de 0,01 à 0,001 M environ.

(5) M. Paabo, R. G. Bates et R. A. Robinson, *Anal. Chem.*, 37, 4, 1965, p. 442 à 464.

(6) Dans ce cas, nous calculons le pK_a en déterminant la pente de la droite entre les abscisses 0 et 200.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage par spectrométrie de fluorescence X de faibles teneurs d'éléments légers dans les liquides organiques à tension de vapeur élevée.* Note (*) de MM. **Yves Arnaud**, **Maurice Romand** et **Clément Courty**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les difficultés que présentent les dosages de traces d'éléments dans une substance volatile par fluorescence X, ont été levées dans le cas du dosage du soufre dans le benzène; le résultat obtenu est comparable à ceux que donnent les méthodes classiques actuelles les plus sensibles.

Nous nous proposons de réaliser le dosage d'éléments traces légers dans les liquides organiques à tension de vapeur élevée. On sait que cette dernière propriété entraîne avec elle des difficultés techniques. Des porte-échantillons spéciaux ([1]) nous ont permis de travailler sous vide, condition nécessaire vu la longueur d'onde relativement grande de la radiation de fluorescence K_α de ces éléments.

Afin d'évaluer les possibilités de la spectrométrie de fluorescence X en ce domaine, nous avons étudié le dosage du soufre total en faibles concentrations dans le benzène. Les méthodes classiques utilisées varient selon la teneur et l'état chimique [([2]) à ([5])]. Elles consistent de façon commune à oxyder le soufre total (provenant du thiofène, sulfure de carbone, soufre libre, mercaptans et polysulfures) en oxyde et à passer au sulfate qui peut être dosé par colorimétrie, titrimétrie, conductimétrie ou turbidimétrie, avec dans le meilleur cas ([4]), une sensibilité et une précision de l'ordre de quelques parties par million (10^{-6}).

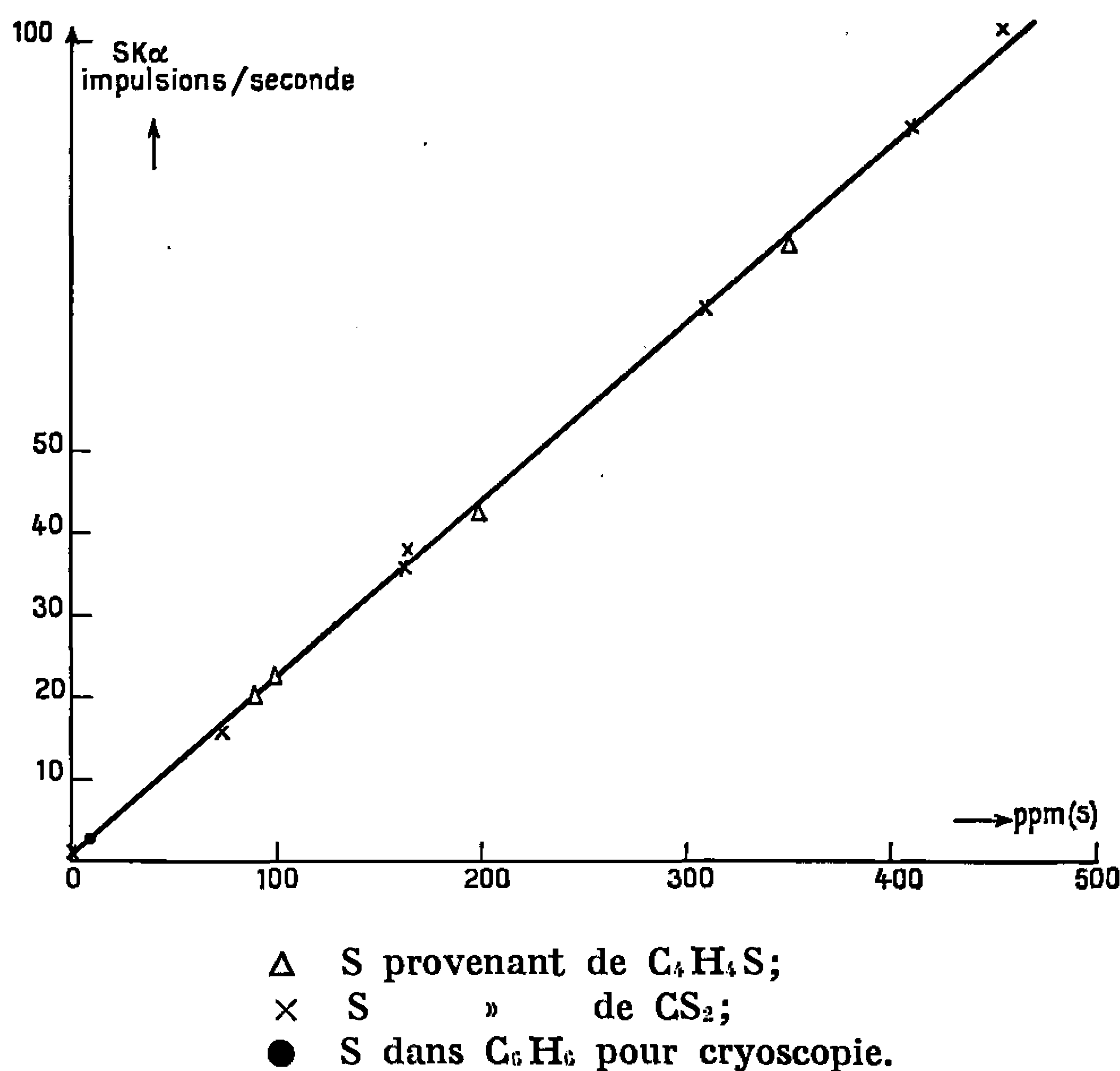
Le dosage du soufre par fluorescence X, dans les hydrocarbures a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux, dont la précision était limitée aux faibles condensations en carbone par la volatilité des produits. Ces travaux, effectués sous atmosphère d'hélium, concernent : huiles, produits pétroliers divers [([6]), ([7])] et essences (iso-octane) [([8]), ([9])]. [L'étude citée en référence par ([9]) correspond à une analyse sous vide]. Pour une matrice iso-octane, la tension de vapeur est de l'ordre de 20 mm de mercure à 25°C, température approximative de l'expérience, alors qu'elle est cinq fois plus élevée pour une matrice benzène; aussi nous est-il apparu intéressant de déterminer dans ce cas la limite de détection du soufre, la configuration de la courbe d'étalonnage et la sensibilité du dosage.

Conditions spectrométriques. — Nous utilisons un générateur de rayons X, 1 kW, en association avec un spectrographe à parcours total sous vide et une « baie transistorisée ». L'excitation est réalisée par l'emploi d'un tube à anticathode de chrome, alimenté sous 50 kV, 20 mA. La raie K_α du chrome, située à une longueur d'onde $\lambda = 2{,}291$ Å est très bien placée par rapport à la discontinuité d'absorption K du soufre ($\lambda = 5{,}0184$ Å). Le cristal analyseur est le pentaérythritol. Le collimateur Soller de 480 μ

est utilisé. La radiation K_α du soufre ($\lambda = 5,373$ Å) détectée par le compteur à flux gazeux (90 % argon, 10 % méthane) alimenté sous 1600 V, est discriminée comme suit : seuil, 1,45 V; largeur de canal, 0,7 V; atténuation, 2^2.

Étude expérimentale. — A partir du benzène spectroscopiquement pur (produit Merck n° 1779) nous réalisons deux gammes d'étalons par addition du soufre sous forme de thiofène d'une part, de sulfure de carbone d'autre part.

Les comptages sont effectués, à temps prédéterminé de 20 s, aux positions angulaires 75, 85 et 74°, correspondant respectivement à la raie K_α du soufre et au fond continu. Chaque étalon donne lieu, dans plusieurs



△ S provenant de C_4H_4S;
× S » de CS_2;
● S dans C_6H_6 pour cryoscopie.

porte-échantillons, à des comptages en nombre suffisant (5 au minimum) pour limiter l'erreur statistique. A condition de prendre certaines précautions expérimentales, en particulier celle de ne pas laisser l'échantillon exposé au rayonnement primaire entre chaque comptage de 20 s, nous obtenons une bonne reproductibilité des résultats. Si l'on ne prend pas ce soin, le liquide irradié s'échauffe à l'intérieur du porte-échantillon et il y a dérive des comptages par suite des variations de la planéité liquide-mylar, dues à l'augmentation de la pression. A partir de ces résultats nous établissons une courbe d'étalonnage donnant l'intensité de fluorescence (en nombre d'impulsions par seconde) en fonction des concentrations en soufre ajouté (*voir* figure).

Résultats et conclusions. — Malgré l'opération délicate que constitue le travail d'étalonnage, et les incertitudes des abscisses et des ordonnées

(inhérentes respectivement à l'incertitude concernant la pureté des produits et à la stabilité des appareils), les résultats nous paraissent nettement meilleurs que ceux mentionnés par la bibliographie.

Contrairement à la publication ([9]) fournissant une courbe d'étalonnage assez fortement incurvée (domaine 0-500.10^{-6}) celle que nous obtenons est linéaire. D'ailleurs des mesures précises jusqu'à $10\,000.10^{-6}$ de soufre nous montrent que cette affirmation est toujours valable.

Ce fait était d'ailleurs théoriquement prévisible étant donné le domaine étudié des faibles concentrations en soufre, dans une matrice légère carbone-hydrogène. D'autre part, la pente de la droite d'étalonnage étant inversement proportionnelle au coefficient massique d'absorption μ de la matrice hydrocarbonée, pour la raie d'analyse considérée, nous vérifions que, quelle que soit la substance utilisée comme étalon (thiofène ou sulfure de carbone), la droite dé calibrage est la même. En effet, les rapports carbone/hydrogène étant pratiquement identiques, dans les deux cas, il en est de même de μ pour une concentration en soufre donnée, dans le domaine étudié.

En conclusion la spectrométrie de fluorescence X permet un dosage rapide du soufre total en faible concentration dans le benzène, à l'aide d'une courbe de calibrage linéaire qui est un parfait outil de travail, avec une sensibilité et une précision qui nous paraissent bonnes. Bien que le soufre ne soit pas un élément détecté par cette technique avec une grande sensibilité relative, et, compte tenu de l'équipement de puissance 1 kW dont nous disposons, le résultat atteint ($0{,}25$ C/s/10^{-6}) est des plus satisfaisants. La concentration minimale détectable est de l'ordre de la partie par million. La précision varie de 20 % pour 10.10^{-6} à 1 % pour 500.10^{-6}. C'est ainsi que la droite de calibrage indique une teneur en soufre de 10 ± 2.10^{-6} dans le benzène pour cryoscopie (produit Prolabo n° 21804, garanti à $< 20.10^{-6}$ en soufre).

Ajoutons, pour terminer, que tous les produits utilisés ont été redistillés et contrôlés en ce qui concerne leur pureté.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) B. Grubis, *Philips Industrie, Colloque de Spectrométrie X*, Bruxelles, 1964.
(2) F. Martin et A. Floret, *Chim. Anal.*, 40, 1958, p. 120.
(3) D. Hoggan et W. R. Battles, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1019.
(4) K. H. V. French, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 339.
(5) R. K. Kunkel, J. E. Buckley et G. Gorin, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 1908.
(6) W. R. Dougman, A. P. Sullivan et R. C. Hirt, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1924.
(7) T. C. Yao et F. W. Porsche, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 2010.
(8) R. A. Jones, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 71.
(9) C. G. R., Fiche technique d'analyse n° 299-1, 1964.

(Faculté des Sciences de Lyon,
Chaire de Chimie physique,
43, boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Les anions complexes iode-iodure et iode-thiocyanate dans le nitrobenzène. Extraction des cations* Cs^+, Na^+ *et* H^+ *associés à ces anions.* Note (*) de Mlle **Suzanne Tribalat** et M. **Marcel Grall**, présentée par M. Georges Champetier.

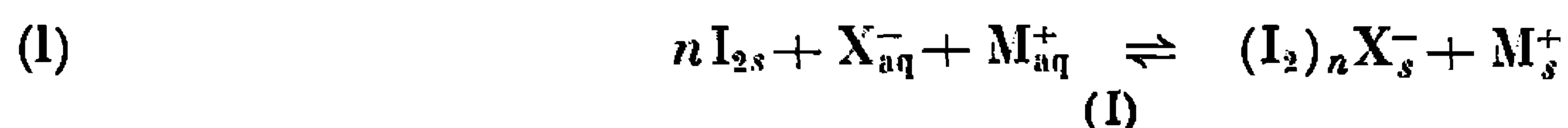
En étudiant l'extraction du césium par le nitrobenzène en présence de I_2 et I^- ou SCN^-, nous avons montré l'existence de I_3^-, I_5^-, I_4SCN^- dans le solvant et déterminé les constantes des différents équilibres de partage, puis les constantes de formation de I_3^- et I_5^- dans le nitrobenzène.

Le césium, quantitativement extractible, peut être séparé d'autres cations tels que Na^+ et H^+ dont nous avons déterminé aussi les constantes de partage.

En présence d'un halogène et d'un halogénure, les cations alcalins sont plus ou moins extraits par le nitrobenzène. L'extraction augmente avec la taille du cation et avec la stabilité des complexes halogène-halogénure. Dans le cas de l'iode associé à l'iodure, L. M. Slater [1] a montré que ce mélange permet l'extraction quantitative du césium à l'exclusion du sodium, mais sans déduire de ses résultats expérimentaux la nature des équilibres mis en jeu.

Considérant d'abord le sodium et le césium, nous avons donc entrepris l'étude de l'extraction de cations métalliques en présence d'iode et d'iodure pour identifier les espèces extraites et calculer les valeurs des constantes d'équilibre, ce qui permet de choisir ensuite les meilleures conditions de séparation. Puis nous avons remplacé l'iodure par le thiocyanate qui, dans l'eau, complexe moins fortement l'iode [2].

Désignons par X^- l'halogénure ou le thiocyanate, M^+ le cation à extraire, n le nombre de molécules d'iode dans l'anion complexe. Le coefficient de partage $(I_2)_s/(I_2)_{aq}$ étant égal à 198 ± 2 [1], ce que nous avons vérifié, l'iode est principalement présent dans le nitrobenzène. On peut écrire l'équilibre d'extraction sous la forme :



$$(1) \qquad n\,I_{2s} + X^-_{aq} + M^+_{aq} \underset{(I)}{\rightleftharpoons} (I_2)_n X^-_s + M^+_s$$

en supposant la participation d'un seul X^-, ce qui sera vérifié par la suite. Représentons par A^-_s l'anion complexe. La constante de partage est

$$K = \frac{(A^-)_s\,(M^+)_s}{(I_2)^n_s\,(X^-)_{aq}\,(M^+)_{aq}}, \qquad \text{d'où} \qquad D = \frac{K\,(I_2)^n_s\,(X^-)_{aq}}{(A^-)_s},$$

D, coefficient de partage du cation étudié $= (M^+_{total})_s/(M^+_{total})_{aq}$ [soit $(M^+)_s/(M^+)_{aq}$ si la dissociation dans le solvant est totale], a été déterminé à l'aide de traceurs radioactifs.

D'après l'ensemble de notre étude, la dissociation des sels dans le nitrobenzène est pratiquement totale (concentration maximale 10^{-1} M dans le cas du césium). Nous pouvons distinguer un équilibre tel que (I) de l'équi-

libre correspondant qui mettrait en jeu le composé non dissocié MA_s par le fait suivant : en présence d'un excès des réactifs, c'est seulement lorsque MA_s est dissocié que le coefficient de partage D dépend de la concentration du cation M^+ à extraire [relation (2)]. [Cependant il n'y a plus de variation de D avec (M^+) si un autre sel M'A, lui aussi dissocié dans le solvant, s'y trouve présent en excès devant MA (relation (3)).]

Si $n = 0$, il s'agit de l'extraction du sel MA. Pour le sel pur, D croît avec la concentration si la dissociation dans le solvant est négligeable mais demeure constant si celle-ci est totale — ainsi que nous l'avons vérifié dans un travail antérieur concernant l'extraction de sels par un solvant dissociant ([3]). L'extraction de ICs dans le nitrobenzène correspond au deuxième cas et nous avons trouvé D = Cte, d'où $K = D^2, \sim 10^{-6}$.

Pour déterminer n et les constantes d'équilibre, nous avons d'abord fixé la concentration du sel MX et suivi D en fonction de $(I_2)_s$. Si l'on doit tenir compte de la formation dans l'eau d'un complexe I_2X^- de constante de formation $\beta = (I_2X^-_{aq})/(I_2)_s(X^-)_{aq}$, on a, dans ce cas particulier où $(X^-)_t = (M^+)_t$,

$$D = \sqrt{K}\frac{(I_2)_s^{0,5n}}{[1 + \beta(I_2)_s]^{0,5}}. \tag{1}$$

En échelle logarithmique, la fonction $D[1 + \beta(I_2)_s]^{0,5} = f(I_2)_s$ est une droite de pente $n/2$ lorsqu'un seul type d'anion est extrait.

$(I_2)_s$ libre est calculée d'après les relations

$$(a)\quad (I_2)_s = (I_2)_t - n(M^+)_s - (I_2X^-)_{aq} \qquad (b)\quad (X^-)_{aq} = (MX)_t - (M^+)_s - (I_2X^-)_{aq}$$

en procédant éventuellement par approximations successives.

Dans le cas de l'iodure, la courbe est formée de deux droites de pente 0,5 et 1, donc l'anion extrait est I_3^- pour les faibles teneurs en iode et I_5^- pour les concentrations élevées. Dans le cas du thiocyanate, nous obtenons une seule droite de pente 1 ; l'anion extrait serait alors I_4SCN^-.

Ayant ainsi défini les domaines d'existence des anions complexes, nous avons ensuite précisé les valeurs des constantes en étudiant l'extraction du cation en fonction de la concentration du sel MX, à concentration constante d'iode, choisie telle qu'un seul anion soit présent dans le solvant.

D'après (1), le rapport $D^2[1 + \beta(I_2)_s]/(I_2)_s^n$, indépendant de (M^+) et (X^-) parce que $(M^+)_t = (X^-)_t$, est égal à K.

Affectons K d'un indice égal à n. Nous avons trouvé

Pour $(I_2)_nI^-$ ($\beta = 3,5 \pm 0,1$).		Pour $(I_2)_nSCN^-$ ($\beta < 100$).
$K_{1Na} = (5,4 \pm 0,5)10^{-2}$	$K_{2Na} = 20,0 \pm 1,5$	$K_{2Na} = 4,5 \pm 0,5$
$K_{1Cs} = 100 \pm 7$	$K_{2Cs} = 5 \pm 0,5.10^4$	$K_{2Cs} = (8,7 \pm 0,55)10^3$
	$K_{2H} = 22,0 \pm 2,5$	

Enfin, nous avons considéré le cas d'un mélange de deux cations, le deuxième, M', servant à introduire X^-; les concentrations de l'iode et du

premier cation M, celui dont on suit le partage, sont successivement les variables. On peut distinguer deux cas extrêmes simples :

1° A l'équilibre $(M'^+)_s$ est négligeable devant $(M^+)_s$:

$$D_M = K \frac{(X^-)_l}{(M^+)_s} \frac{(I_2)_s^n}{[1+\beta(I_2)_s]} \tag{2}$$

Toutes conditions égales par ailleurs, l'extraction de M^+ diminue lorsque sa concentration augmente et D est proportionnel à $1/(M^+)_{total}$ lorsque l'extraction est quantitative.

2° A l'équilibre $(M'^+)_s$ est grand devant $(M^+)_s$ (cas pratique important) :

$$D_M = \frac{K_M}{\sqrt{K_{M'}}} \left[(I_2)_s^n \frac{(X^-)_{aq}}{(M'^+)_{aq}} \right]^{0,5} \tag{3}$$

qui devient

$$D_M = \frac{K_M}{\sqrt{K_{M'}}} \frac{(I_2)_s^{0,5n}}{[1+\beta(I_2)_s]^{0,5}} \tag{4}$$

relation simplifiée, analogue à (1), par suite des hypothèses

$$(M'^+)_s \gg (M^+)_s, \qquad (X^-)_l = (M'^+)_l, \qquad (M'^+)_s \ll (M'^+)_{aq}$$

$(I_2)_s$ reste la seule variable, l'extraction de M est d'autant meilleure que M′ est moins extrait.

Lorsque, pour une concentration donnée d'iode et d'iodure de sodium, nous avons fait varier la concentration du césium en ajoutant un sel dont l'anion n'est pas extrait, nous avons en effet observé que la fonction $D = f[1/(Cs^+)_s]$ est représentée par deux portions de droite réunies par une courbe : la première passant par l'origine $[(Na^+)_s \ll (Cs^+)_s]$, la deuxième horizontale $[(Na^+)_s \gg (Cs^+)_s]$.

La relation (3) permet de prévoir l'extraction de Cs^+ à partir d'un mélange riche en Na^+ ou H^+.

Nous avons montré que les valeurs de D et de K pour deux cations différents ne sont pas indépendantes. On a, en effet,

$$\frac{D_M}{D_{M'}} = \frac{K_{0M}}{K_{0M'}} = \frac{K_{1M}}{K_{1M'}} = \frac{K_{2M}}{K_{2M'}} = \ldots \tag{5}$$

Le rapport des deux coefficients D est toujours constant. D'après ces relations, une fois connue la série des constantes pour un cation choisi, la détermination expérimentale d'une seule de ces constantes sera suffisante dans le cas de tout autre cation quelle que soit sa charge, les autres constantes étant alors calculables.

Prévisions des réactions chimiques dans le solvant. — L'un de nous a montré qu'il est possible de calculer la constante d'un équilibre chimique dans un solvant peu miscible à l'eau, saturé d'eau, à partir des constantes de partage des espèces mises en jeu [4].

Dans le cas présent, nous atteignons les valeurs de β_{1s} et β_{2s}, constantes de formation des complexes $(I_2)_n I_s^-$ suivant : $I_s^- + I_{2s} \rightleftharpoons I_{3s}^-$ et $I_{3s}^- + I_{2s} \rightleftharpoons I_{5s}^-$, au moyen des relations simples : $\beta_1 = K_1/K_0 \sim 10^8$, $\beta_2 = K_2/K_1 \sim 5.10^2$. Nous complétons donc les relations (5) en écrivant que le rapport des constantes de partage de deux anions $(I_2)_n X^-$ et $(I_2)_{n-1} X^-$, indépendant de la nature du cation extrait, est égal à la constante de l'équilibre entre ces anions dans le solvant.

D'après les valeurs de β_s qui ont été ainsi déterminées indirectement, I_3^- est assez stable pour que I^- (ou I_2) puisse être titré dans le solvant par I_2 (ou I^-) — ce que nous avons vérifié en suivant le titrage par voie ampérométrique, après avoir tracé les courbes de polarisation de I_2 et I^- dans le nitrobenzène.

Influence de la force ionique sur les valeurs des constantes K. — Elle est encore négligeable à la concentration 10^{-1} M. Étant donné la symétrie des équilibres, les effets se compensent partiellement et les valeurs de K ne sont pas affectées. Nous avons réussi à faire varier la constante K_{2Na} d'un facteur 2 en choisissant des concentrations à l'équilibre très différentes dans les deux phases (rapport 100) avec une force ionique élevée en phase aqueuse (IM).

Les constantes déterminées ci-dessus permettent de choisir les meilleures conditions expérimentales pour séparer le césium : une quantité relativement faible de réactifs est suffisante et le thiocyanate, moins onéreux que l'iodure, est utilisable. L'iode, qui demeure dans le solvant, est récupérable, mais sa réactivité poserait des problèmes techniques dans le cas d'une réalisation industrielle.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) L. M. Slater, *Nuclear Science and Engineering*, 17, 1963, p. 576-586.
(2) C. Barraque et B. Tremillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1680.
(3) S. Tribalat, *Ann. Chim.*, 8, 1953, p. 642.
(4) S. Tribalat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1531.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques propriétés des composés d'addition du chlorure de lithium et de la pyridine.* Note (*) de Mme **Sabine Halut-Desportes**, transmise par M. Paul Pascal.

La solubilité du chlorure de lithium dans la pyridine a été déterminée. La tension de dissociation d'un des solvates obtenus a été mesurée ainsi que ses constantes cristallographiques.

Solubilité. — Les mesures de solubilité du chlorure de lithium dans la pyridine sont très anciennes [(1), (2)], les plus récentes datant de 1908 (3).

La solubilité a été mesurée entre 0 et 77°C.

Le chlorure de lithium est très pur : 99,96 % en pourcentage pondéral (produit U. C. B.). Ce sel étant hygroscopique, il est desséché 24 h à l'étuve à 140°, puis 8 h dans un four maintenu à 160° parcouru par un courant d'azote sec.

La pyridine anhydre contient moins de 0,1 % d'eau, dosée par la méthode de Fischer.

Toutes les mesures ont été effectuées dans une boîte à gants, maintenue en atmosphère anhydre, pour éviter l'hydratation des produits pendant les manipulations.

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la solubilité : la méthode d'équilibre et la méthode d'évaporation isotherme au-dessus de 25°C. Les deux méthodes nous ont donné des résultats concordants.

Les phases solides en équilibre avec la solution aux températures supérieures à 20°C, ont été identifiées par diffraction des rayons X sous forme de poudre.

Les résultats sont portés dans le tableau I où la solubilité est exprimée en grammes de sel pour 100 g de solvant.

Le chlorure de lithium forme avec la pyridine deux composés d'addition: $LiCl\,C_5H_5N$ et $LiCl\,3C_5H_5N$. La courbe de solubilité et la mesure du point de fusion nous ont permis de préciser la température de décomposition du tripyridinate qui est 19,3°C.

Ce solvate possède un point de fusion non congruent : sa composition correspondant à une solubilité de 17,86 g de chlorure de lithium dans 100 g de pyridine alors que la solubilité maximale à 20° n'est que de 13,6 g de sel pour 100 g de pyridine.

Les diagrammes de diffraction des phases solides en équilibre avec la solution saturée au-dessus de 19,3°C sont identiques entre eux et différents de celui du chlorure de lithium anhydre et montrent ainsi l'existence d'un seul composé : le monopyridinate au-dessus de 20°C.

TABLEAU I.

Solubilité du chlorure de lithium dans la pyridine.

Températures (°C).	Solubilité.	Températures (°C).	Solubilité.
—1	4,20	26,6	13,62
1	4,59	30,9	13,58
2,1	4,95	33,6	13,57
5,3	6,02	43	13,32
8,2	7,21	43,4	13,29
9,4	7,31	46,6	13,20
11,4	8,63	46,8	13,29
13	9,21	53,2	12,98
14,4	10,0	55	13,01
16,10	11,10	55,5	13,04
17	11,30	58	13,05
18	12,50	63	13,03
19,3	13,22	64,4	13,08
20	13,61	64,8	13,16
24,6	13,88	74	13,30

Les solubilités sont exprimées en grammes de LiCl dans 100 g de pyridine.

Les deux composés d'addition sont hygroscopiques et déliquescents. Laissés dans la hotte les cristaux translucides de monopyridinate deviennent blancs par perte de pyridine et formation de chlorure de lithium anhydre.

Étude aux rayons X. — Les constantes cristallographiques du monopyridinate ont été obtenues à partir des clichés de rayons X effectués avec une chambre de Weissenberg et avec une chambre de précession de Buerger. Le système cristallin est orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire sont :

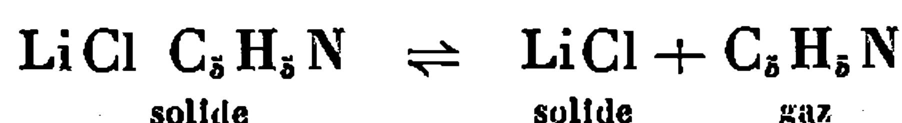
$$a = 4,02 \mp 0,02\ \text{Å},$$
$$b = 8,70 \mp 0,03\ \text{Å},$$
$$c = 18,05 \mp 0,04\ \text{Å}.$$

Le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$ ou D_2^4. La maille élémentaire comporte quatre groupements moléculaires, et la densité calculée est

$$d_c = 1,279.$$

La densité mesurée par la méthode de flottaison $d = 1,27$ confirme la formule du composé.

Tension de dissociation. — Le monopyridinate se dissocie suivant la réaction



$$\underset{\text{solide}}{\mathrm{LiCl\ C_5H_5N}} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{\mathrm{LiCl}} + \underset{\text{gaz}}{\mathrm{C_5H_5N}}$$

Les mesures de tension de dissociation ont été effectuées par une méthode statique [(4), (5)]. Les résultats sont portés dans le tableau II où p est exprimée en millimètres de mercure.

TABLEAU II.

$$\log_{10} P = f\left(-\frac{1}{T}\right).$$

Températures (°C).	P en mm de mercure à 0 °C.	Températures (°C).	P en mm de mercure à 0 °C.
20,4	3,8	59,75	38,9
25,7	5,8	65	49
27,3	6,5	69	60,8
28,7	7,7	73,5	73,3
31,65	9	79,5	103,6
40	13,4	85,2	140,2
47,2	24,2	88,1	168,0
54,9	32,6	94,35	228,5

La variation d'enthalpie correspondant à la réaction de décomposition est constante dans l'intervalle de température considéré. En effet, si l'on porte le logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite.

Les valeurs de la variation d'énergie standard de Gibbs varient linéairement en fonction de la température, l'équation calculée de la droite est

$$\Delta G^0_T = -28,2\,T + 11\,400 \text{ cal/mole}$$

comme

$$\Delta G^0_T = -\Delta S^0_T . T + \Delta H^0_T$$

et que ΔH^0_T est constant dans l'intervalle de température considéré on trouve

$$\Delta H^0_T = 11\,400 \text{ cal/mole},$$
$$\Delta S^0_T = 28,2 \text{ cal/deg/mole}.$$

Ces valeurs et les données bibliographiques nous ont permis de calculer les fonctions thermodynamiques de formation du solvate à 25°C ou 298 °K :

$$\Delta G^0_f = -49,3 \text{ kcal/mole},$$
$$\Delta H^0_f = -75,5 \quad »$$
$$\Delta S^0_f = -88 \text{ cal/deg/mole}.$$

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) VON LASZCZINSKI, *Ber.*, 27, 1894, p. 2284.
(2) A. NAUMANN et Y. SCHROEDER, *Ber.*, 27, 1904, p. 4069.
(3) L. KAHLENBERG et F. C. KRAUSKOPF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 1104.
(4) J. C. LECOQ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 600.
(5) Mme F. MADAULE-AUBRY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3378.

(Laboratoire de Recherches de Chimie systématique,
École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'oxydation de l'hydrazine par les ions molybdiques en milieu acide.* Note (*) de Mme **Simone Ostrowetsky** et Mlle **Danielle Brinon**, présentée par M. Georges Chaudron.

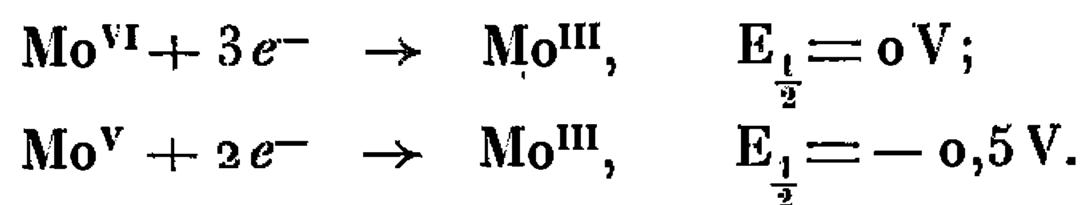
Dans les milieux d'acidité supérieure à 0,1 N, les ions molybdiques sont réduits quantitativement à l'état d'oxydation + V. La réduction est d'autant plus rapide que l'acidité est moins forte et la température plus élevée. En fonction de ces facteurs, l'ion hydrazinium est oxydé par Mo^{VI} selon des processus qui peuvent être différents. En opérant à 0°C en milieu 2 N, on a pu mettre en évidence l'oxydation quantitative de l'hydrazine en hydroxylamine.

La valeur des potentiels normaux de différents couples redox correspondant aux mécanismes d'oxydation de $N_2H_5^+$, montre que la réaction la plus probable est la formation d'azote (1). Cependant, on avait signalé la possibilité d'obtenir l'ion hydroxylammonium par action de Mo^{VI}(2). L'étude des réactions redox de $N_2H_5^+$ et NH_3OH^+, utilisant, en particulier ^{15}N, montre leur complexité et qu'elles comportent généralement plusieurs étapes, avec formation de radicaux susceptibles de se polymériser ou s'oxyder. Plusieurs auteurs [(3), (4)] ont également signalé que les processus diffèrent selon la concentration en NH_3OH^+.

A l'aide de méthodes polarographiques et spectrophotométriques, nous avons tenté de déterminer dans quelles conditions de concentration, température et pH, l'oxydation de $N_2H_5^+$ par Mo^{VI}, pouvait conduire à NH_3OH^+.

Dosage du molybdène. — Aux acidités où les produits mixtes Mo^{VI}-Mo^{V} ne se forment pas (2), nous avons vérifié que la réduction s'arrête au stade Mo^{V} [(5), (6)], quelles que soient la température et la nature de l'acide.

La polarographie en milieu HCl 2N permet de doser séparément Mo^{VI} et Mo^{V}. Les deux vagues cathodiques correspondent aux réactions



$$Mo^{VI} + 3e^- \rightarrow Mo^{III}, \qquad E_{\frac{1}{2}} = 0\,V;$$
$$Mo^{V} + 2e^- \rightarrow Mo^{III}, \qquad E_{\frac{1}{2}} = -0{,}5\,V.$$

Les spectres de Mo^{VI} et Mo^{V} dans les milieux utilisés (jusqu'à 8 M en HCl et 5 M en H_2SO_4) sont connus [(7), (8)] et dans HCl 2M par exemple, les espèces ont même absorption à 265 mμ. L'apparition d'un point isobestique à cette longueur d'onde permet de conclure que les seules espèces molybdiques présentes sont $HMo_2^{VI}O_6^+$ et $Mo^{V}O_2^+$ (*fig.* 1). Le calcul des proportions de ces deux ions à plusieurs longueurs d'onde donne, à 2 % près, les mêmes résultats que par polarographie.

Dosage de N_2H_4 *et* NH_2OH. — Il n'a pas été possible, même par des méthodes indirectes, de doser séparément hydrazine et hydroxylamine, en présence de molybdène. En milieu NaOH 4M, les deux composés donnent des vagues anodiques mettant respectivement en jeu 4 et 2 F.

Les potentiels de demi-vague sont trop voisins pour qu'on puisse les distinguer, même en polarographie dérivée. La hauteur de la vague anodique permet donc d'obtenir la somme hydrazine-hydroxylamine.

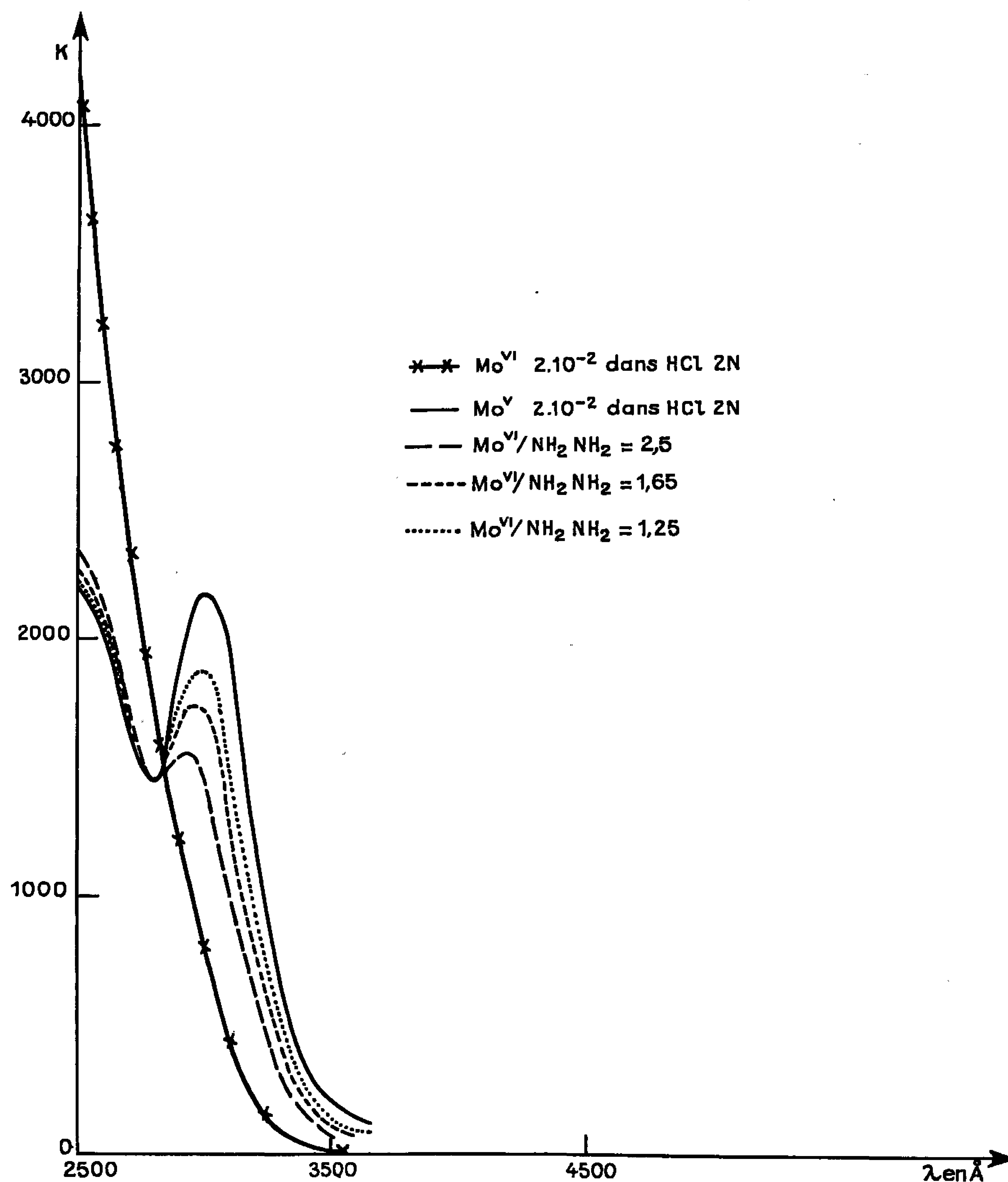


Fig. 1.

L'identification de cette dernière a été faite par la réaction de Feigl. On imprègne des languettes de papier Binzer n° 208 pour chromatographie, d'une solution ammoniacale de monooxime du diacétyle et de sel de Ni^{2+}. En déposant sur ces languettes une goutte de la solution étudiée, préalablement alcalinisée, on observe en présence de NH_2OH, une tache rose

dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en $NH_2OH.N_2H_4$ et le molybdène n'interfèrent pas.

En étudiant la vitesse de réduction de Mo^{VI} pour des acidités comprises entre 0,1 et 10 N, en fonction de la température, on observe qu'elle augmente avec cette dernière et lorsque l'activité des ions H^+ diminue. L'oxydation de $N_2H_5^+$ donne NH_3OH^+ mais aussi N_2. Il apparaît en outre un composé non identifié qui, en milieu NaOH 4M donne une vague anodique $\left(E_{\frac{1}{2}} = -0{,}5\ V\right)$ distincte de celles de N_2H_4 et NH_2OH. La nature de l'acide fort utilisé n'intervient pas sur ces réactions, à l'exception de H_3PO_4 qui se combine avec les ions molybdiques pour donner des hétéropolyanions réductibles dans ces conditions.

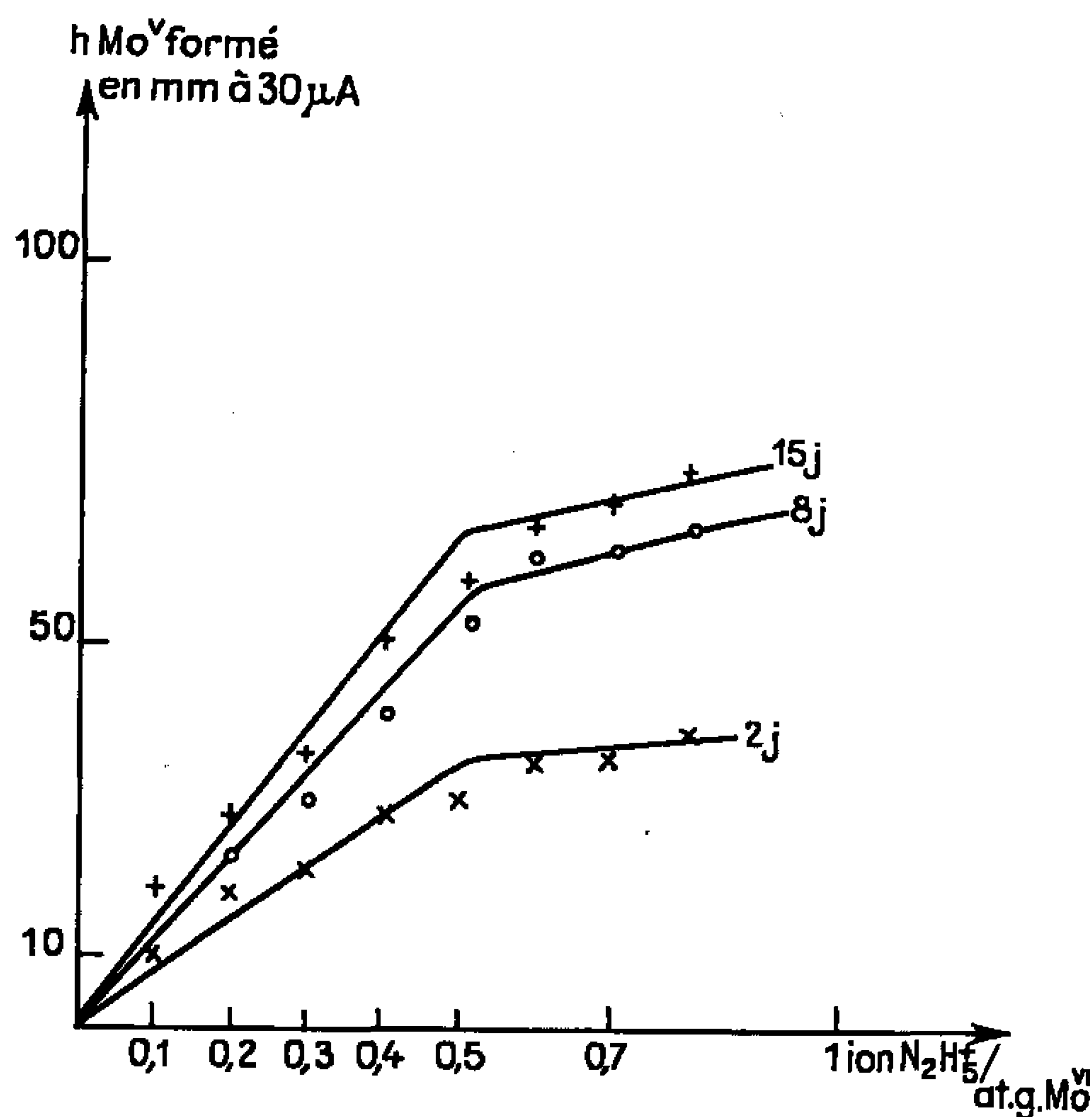
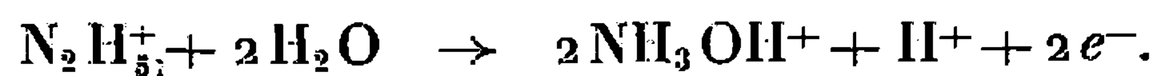


Fig. 2.

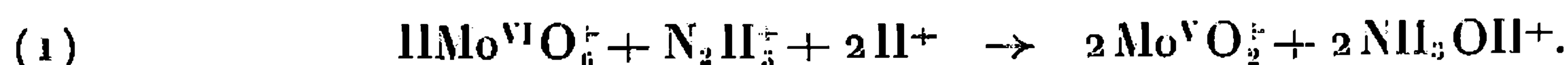
Dans HCl 2N, à 0°C, la réaction est très ralentie. Bien que Mo^{VI} soit réduit en Mo^{V}, la hauteur de la vague anodique correspond à la concentration initiale en $N_2H_5^+$, $E_{\frac{1}{2}}$ étant celui d'un mélange N_2H_4-NH_2OH, vérifié par le test de Feigl. Ce phénomène n'est explicable que par la réaction



$$N_2H_5^+ + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NH_3OH^+ + H^+ + 2\,e^-.$$

A 25 ml de solution 2.10^{-2} M de Mo^{VI}, on ajoute des volumes croissant de $N_2H_5^+$ 0,2 M, dans les conditions de température et acidité précédentes. Les courbes donnant la concentration de Mo^{V} en fonction du rapport $N_2H_5^+/Mo^{VI}$ après 2,8 et 15 jours, montrent un changement de pente pour $N_2H_5^+/Mo^{VI}$ égal à 0,5 (*fig.* 2).

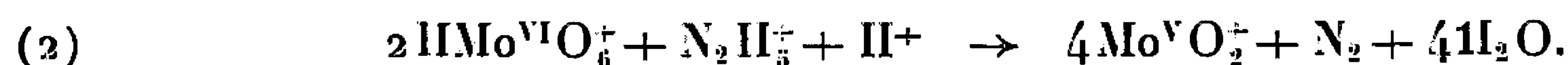
La réaction serait donc



$$(1)\qquad HMo^{VI}O_6^- + N_2H_5^+ + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Mo^{V}O_2^+ + 2\,NH_3OH^+.$$

L'excès d'un des constituants augmentant la vitesse de réaction, on observe une réduction plus rapide en Mo^V pour les premiers points de la courbe. C'est ainsi que pour $N_2H_5^+/Mo^{VI}$ égal à 0,1, la réduction est quantitative après 8 jours, alors qu'elle n'est pas tout à fait complète après 15 jours, pour le rapport stœchiométrique.

Dans les mêmes conditions de température et de pH pour le rapport stœchiométrique, une augmentation de concentration modifie la réaction et il apparaît entre autres de l'azote ($Mo^{VI} = 0{,}24$ M, $N_2H_4 = 0{,}12$ M).



$$2\,HMo^{VI}O_6^+ + N_2H_5^+ + H^+ \rightarrow 4\,Mo^VO_2^+ + N_2 + 4\,H_2O. \qquad (2)$$

Cette influence de la concentration est peut-être due au fait que, dans ce domaine d'acidité, l'ion $Mo^VO_2^+$, qu'on a montré récemment ([10]) être tétracondensé, est en équilibre avec une espèce bicondensée ([8]). La dilution favorise cette dernière qui correspond à une réaction de transfert de deux électrons [réaction (1)], tandis qu'en milieu plus concentré, l'acide tétramolybdique $H_2Mo_4^{VI}O_{13}$ ou l'ion $HMo^{VI}O_6^+$ sont réduits en espèce tétracondensée du Mo^V selon un mécanisme à 4 électrons [réaction (2)].

Nous observons ainsi avec $N_2H_5^+$ le même phénomène déjà constaté avec NH_2OH [([3]), ([4])], où la vitesse et le terme de l'oxydation sont fonction de la concentration en hydroxylamine.

A 25 et 40°C on observe, après la réduction de Mo^{VI} en Mo^V, une réoxydation de ce dernier. D'après Haight et Swift ([9]) l'agent oxydant serait NH_3OH^+.

A 0°C et dans HCl 2 à 3 N, Mo^V ne donne pas d'ion complexe avec NH_3OH^+. Dans ce domaine d'acidité, quelle que soit la température, Mo^{VI} n'est pas réduit par NH_3OH^+ mais il apparaît des ions complexes, actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 20 juin 1966.

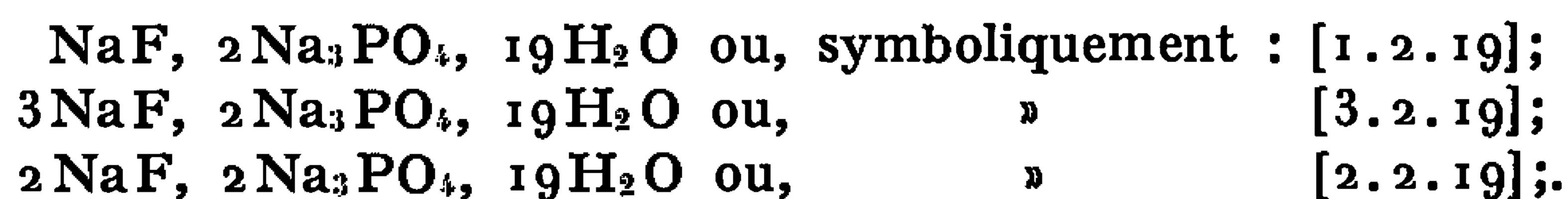
([1]) W. M. LATIMER, *Oxydation Potentials*, 2e éd.
([2]) S. OSTROWETSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1003.
([3]) M. LEFORT et X. TARRAGO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 1961, p. 169.
([4]) W. A. WATERS et I. R. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 534.
([5]) E. V. ANKUDIMOVA, *Tr. Novocherk. Politekm. Inst.*, 143, 1963, p. 11.
([6]) B. P. SEN et S. N. CHATTERJEE, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 536.
([7]) F. CHAUVEAU, P. SOUCHAY et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1190.
([8]) J. P. SIMON et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1402.
([9]) G. P. HAIGHT et A. C. SWIFT, *J. Phys. Chim.*, 65, 1961, p. 1921.
([10]) P. SOUCHAY, M. CADIOT et M. DUHAMEAUX, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 186.

(*Laboratoire de Chimie 1er cycle, Faculté des Sciences, château de la Source, Orléans, Loiret.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les fluorures-orthophosphates de sodium.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Jean-Claude Guiot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les équilibres hétérogènes dans le système H_2O, Na^+, F^-, PO_4^{3-} se compliquent par l'intervention de deux nouveaux complexes cristallisés, si la température est suffisamment élevée. L'un de ces complexes, stable comme phase solide, subit une décomposition spontanée, perceptible dès 20°, avec séparation lente de 2 molécules NaF sur 3, sans perte d'eau; ce phénomène, très remarquable, se manifeste dans l'état solide si le sel est séparé de la solution mère. L'autre complexe nouveau est toujours une phase solide métastable. Dans le domaine de température accessible sous la pression atmosphérique, trois complexes fluorures-orthophosphates existent donc dans ce système.

1. L'étude des équilibres entre phases solides et solutions, dans tout le domaine thermique accessible sous la pression normale, nous a donné trois complexes, hydratés et bien cristallisés; le rapport des deux sels constituants y est en molécules : 1/2, 3/2, 1, soit en écriture multiple :


NaF, $2Na_3PO_4$, $19H_2O$ ou, symboliquement : [1.2.19];
$3NaF$, $2Na_3PO_4$, $19H_2O$ ou, » [3.2.19];
$2NaF$, $2Na_3PO_4$, $19H_2O$ ou, » [2.2.19];.

Le premier seul était connu. On l'avait signalé à diverses reprises, sans en avoir fait une étude particulière, hormis une détermination cristallographique ([1]). Ce composé existe comme phase solide, d'après nos recherches,

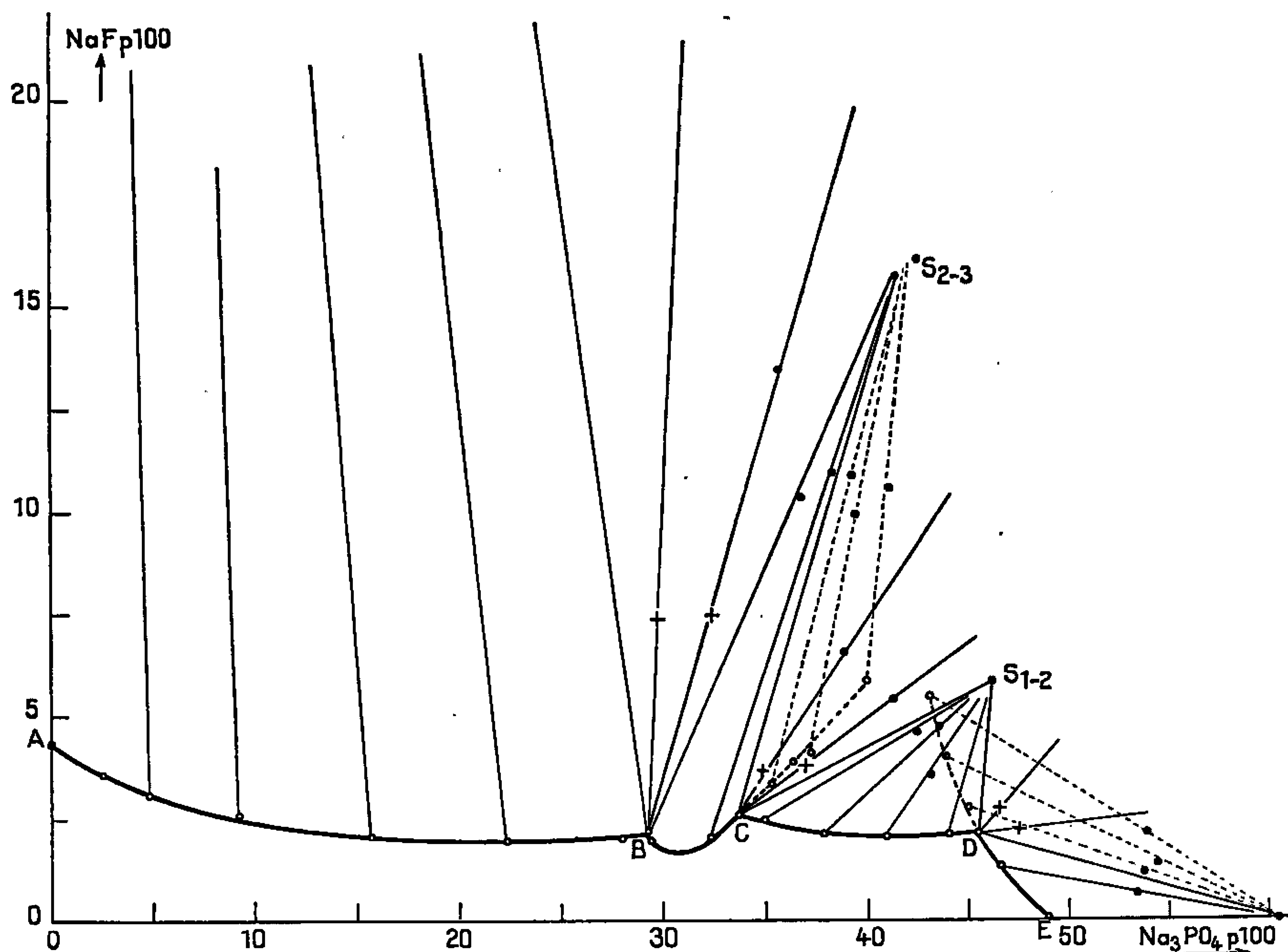


Fig. 1. — Isotherme de solubilité de 100°C.

dans le système considéré, de — 3°,3 à + 109°,4; sa branche de cristallisation représente la plus grande partie de l'isotherme d'équilibre jusque vers 80°. Il est à solubilité congruente de 0 à 75°. Sa solution aqueuse abandonne, par évaporation isotherme au-dessus de 75°, NaF tout d'abord. A toute température, sa courbe de cristallisation se prolonge de part et d'autre des deux points de double saturation qui la limitent, en raison d'équilibres métastables relativement tenaces. Ce complexe est cubique faces centrées, avec $a = 27{,}86$ Å. La densité est 1,762 et la maille contient 32 molécules. Les déterminations d'usage faites avec des monocristaux permettent de conclure à l'appartenance au groupe de recouvrement O_h^8. Neumann utilisant une valeur très incertaine de la densité, ancienne

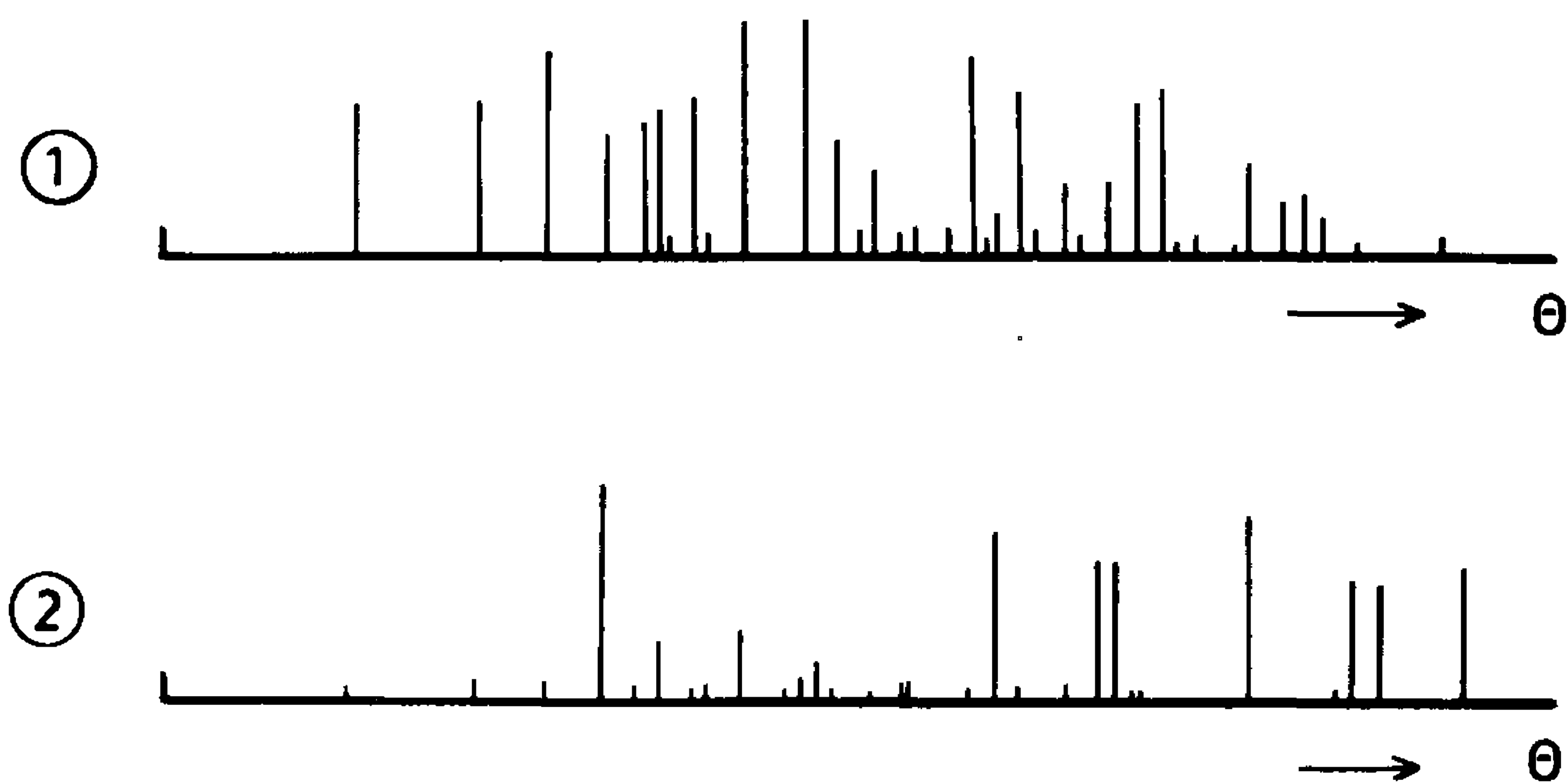


Fig. 2. — Spectres de poudre des sels doubles stables :
1 : Sel 1.2.19.
2 : Sel 3.2.19.

d'ailleurs, avait indiqué 40 molécules par maille. Toutes nos observations infirment cette conclusion.

Le fluorure-orthophosphate-[3.2.19] n'est rencontré comme phase solide qu'au-dessus de 95°; il n'est jamais à solubilité congruente. Sa courbe de cristallisation comporte un prolongement, pour lequel ce sel est métastable, beaucoup plus grand que la partie stable. L'isotherme de solubilité a un point de double saturation; ce complexe y coexiste, comme phase solide, avec le précédent.

Le fluorure-orthophosphate-[2.2.19] n'a été rencontré qu'à 80° et seulement comme phase métastable, non congruente.

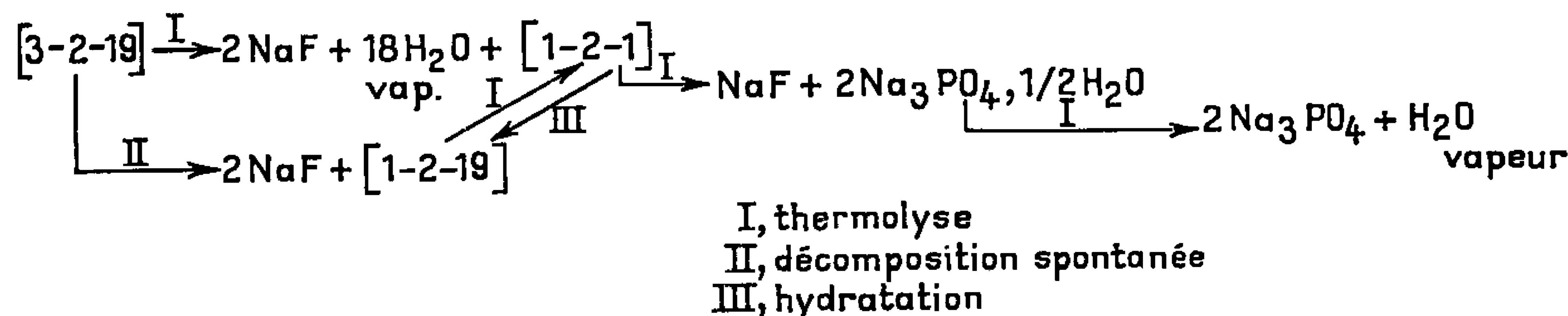
2. Les deux complexes fluorures-orthophosphates, stables comme phases solides dans le système considéré, ont un comportement très différent s'ils sont secs.

Le complexe [1.2.19] subit une thermolyse limitée à la perte de 18 moles H_2O, si la température ne dépasse pas 150°, sous courant d'azote saturé d'humidité. Le monohydrate [1.2.1], ainsi obtenu, redonne

le composé initial s'il est placé à 20° sous la même atmosphère humide. La déshydratation du composé [1.2.19] est donc réversible dans les conditions précisées.

Le monohydrate [1.2.1] subit une thermolyse au-dessus de 150° qui le dédouble en ses deux constituants : fluorure et orthophosphate; ce dernier est hémihydraté ou anhydre suivant la température. Le mélange de fluorure et orthophosphate obtenu ne redonne pas le complexe [1.2.1] sous atmosphère humide à 20°.

Le fluorure-orthophosphate-[3.2.19] n'est réellement stable comme phase solide, que dans les conditions d'équilibre données par le diagramme. Deux molécules sur trois du fluorure qui y est combiné s'en détachent spontanément et le complexe [1.2.19] est formé. Cette séparation se fait sans perte d'eau. Elle est très lente à 20°, se prolongeant jusqu'à six mois. Une déshydratation accompagne la séparation partielle du fluorure dès 45°; les phénomènes deviennent alors relativement rapides. Le schéma suivant résume l'ensemble des faits observés :



Les deux complexes fluorures-orthophosphates rencontrés comme phases solides stables dans le ternaire H_2O, Na^+, F^-, PO_4^{3-} manifestent une différenciation inhabituelle quant à la solidité de la liaison du fluorure. Pour l'un, 2 molécules NaF sur 3 combinées à 2 molécules Na_3PO_4 se détachent très facilement. Ce fluorure-orthophosphate est donc comparable aux ammoniacates et à la plupart des hydrates salins pour lesquels on distingue l'ammoniac et l'eau de cristallisation très facilement séparables. NaF, comme NH_3 et H_2O, est donc susceptible d'une liaison très lâche, aussi bien que d'une liaison très forte dans certains édifices cristallins. C'est là une considération toute nouvelle; la présence de l'anion F^- dans un édifice cristallin complexe était considérée jusqu'alors comme lui donnant une stabilité particulière. La séparation facile de NaF est d'autant plus remarquable que ce corps est détaché solide, alors que la thermolyse des ammoniacates et celle des hydrates détachent NH_3 et H_2O gazeux. Mais le phénomène n'est pas réversible.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) Neumann, *Z. Kristal.*, 86, 1933, p. 298.

(Laboratoire de Chimie minérale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réduction de l'acide silico-12-tungstique en milieu alcalin.* Note (*) de M. **Gilbert Hervé**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction électrolytique en milieu alcalin du dérivé réduit II (à $n = 2e^-$ par mole) de l'acide silico-12-tungstique précédemment obtenu conduit à deux nouveaux dérivés réduits III et IV renfermant respectivement 3 et 4 W pentavalents sur 12.

Dans une Note précédente (1), nous avons démontré l'existence de deux dérivés réduits, notés I et II, de l'acide silico-12-tungstique renfermant respectivement 1 et 2 W pentavalents (sur les 12 W). Nous avons également indiqué l'impossibilité de poursuivre la réduction en milieu acide sans destruction du complexe malgré l'existence d'une troisième vague polarographique de $2e^-$.

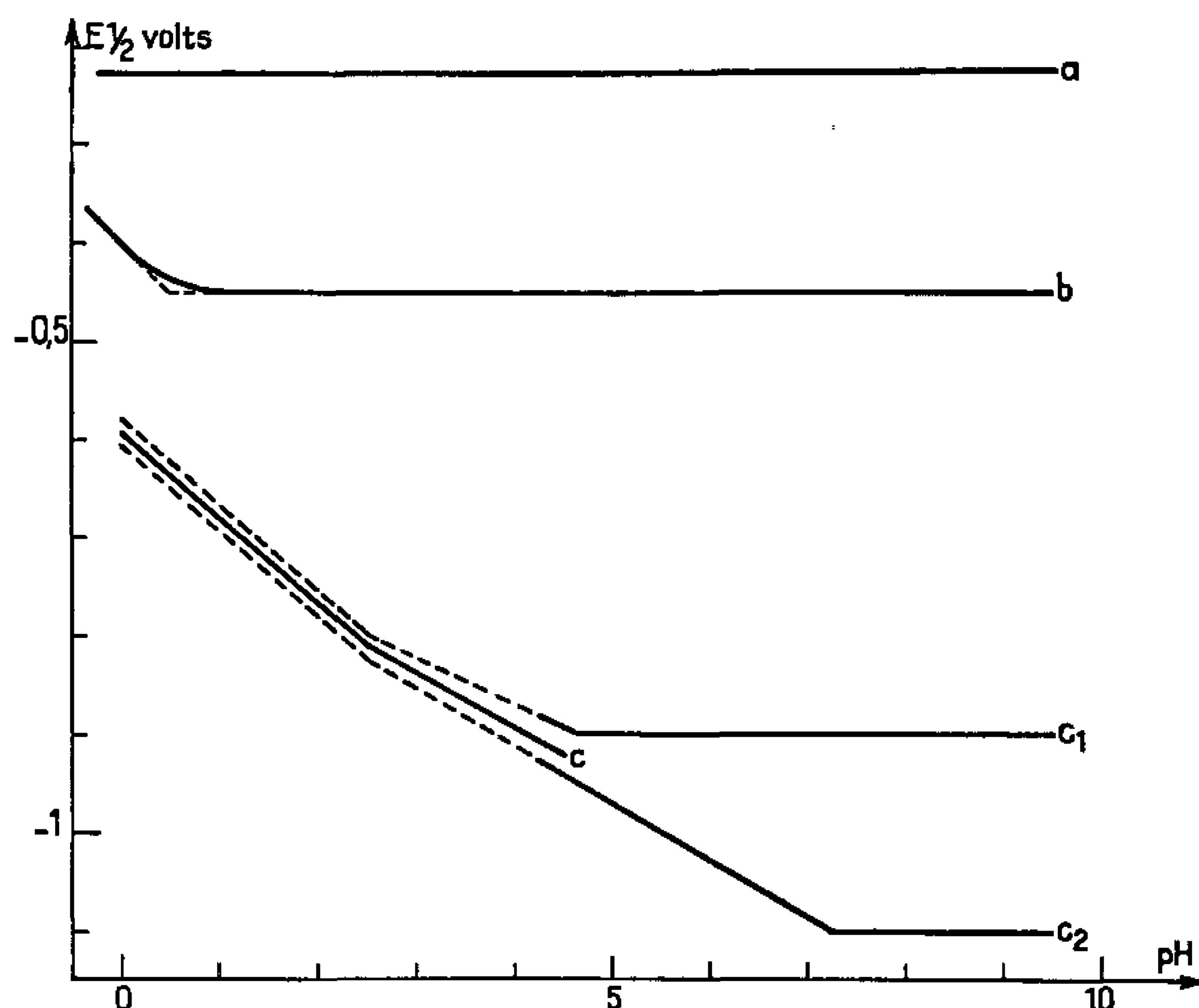


Fig. 1.

L'étude de la stabilité des dérivés réduits I et II en solution aqueuse nous a conduit à effectuer les polarogrammes de leurs solutions en milieu alcalin et à préciser ainsi les conditions nécessaires à la poursuite de la réduction en conservant la structure de l'acide silico-12-tungstique.

1. *Influence du pH sur les potentiels de demi-vague.* — L'étude polarographique de l'acide silicotungstique non réduit avait montré l'influence de pH sur $E^{1/2}$ de la troisième vague (1). Mais l'étude de cette influence était limitée à des pH $< 4,2$ par la destruction de l'acide non réduit. La stabilité du dérivé réduit II jusqu'à pH 11 nous a permis d'étendre cette étude à une zone de pH beaucoup plus large. Les polarogrammes de dérivé réduit II ont été réalisés dans des milieux tamponnés (chloroacétique, acétique ou carbonate), à force ionique sensiblement constante (tampon 0,5 M, NaCl 0,5 M). La figure 1 représente les $E^{1/2}$ des différentes

vagues (après correction relative à la chute de tension ohmique) en fonction du pH.

Le $E^{1/2}$ de la vague O-I (c'est-à-dire relative au système acide non réduit-dérivé réduit I) ne dépend pas du pH (courbe *a*). Celui de la vague I-II décroît jusqu'à environ pH 1 et reste ensuite constant (courbe *b*). Pour la troisième vague, on observe :

1. A des pH acides, une décroissance du $E^{1/2}$ quand le pH augmente (courbe C).

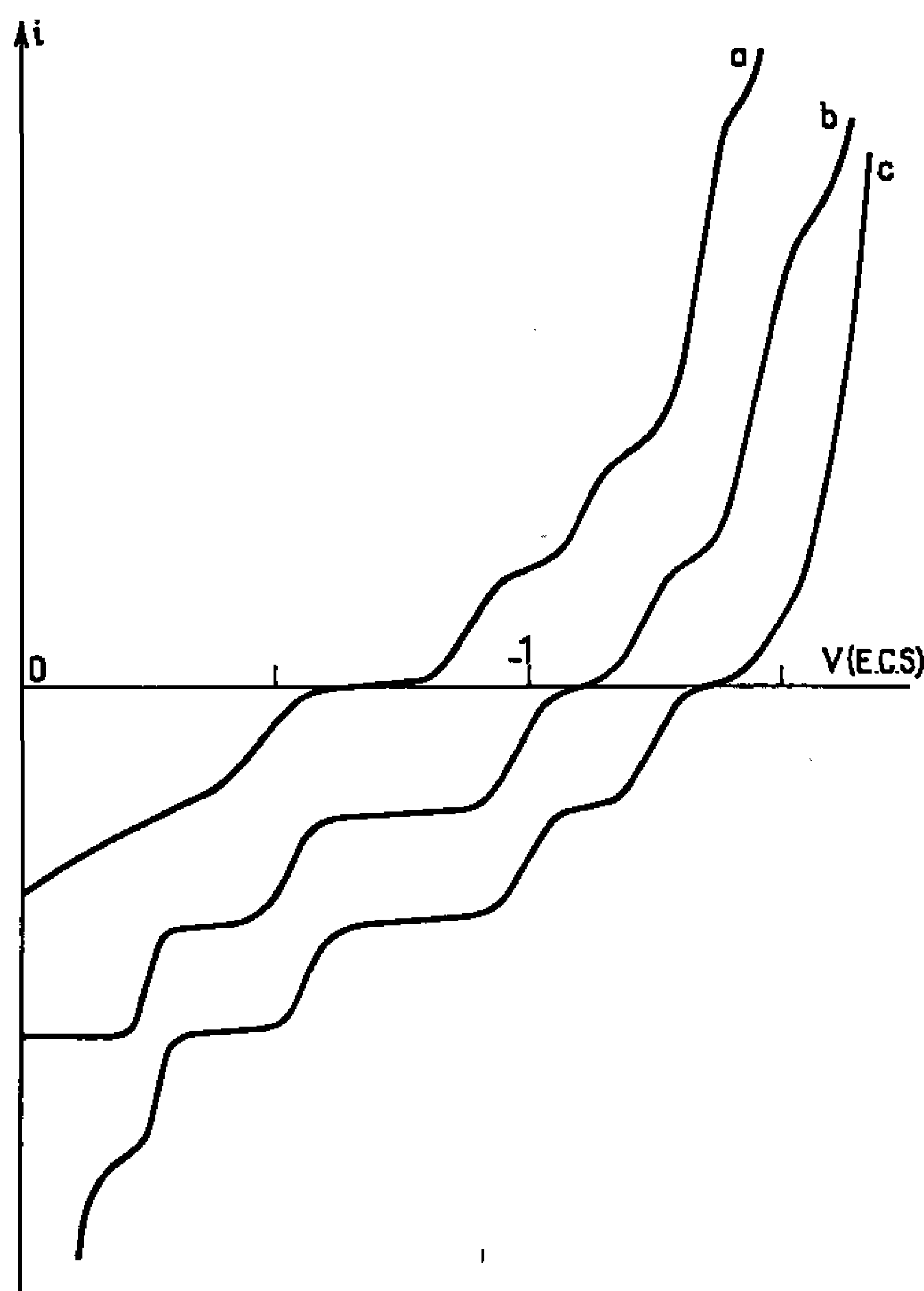


Fig. 2.

2. A partir de pH 4,5, un dédoublement de cette vague de 2 e^- en deux vagues de 1 e^- indiquant la possibilité d'existence de deux nouveaux dérivés réduits (que nous noterons III et IV) renfermant respectivement 3 et 4 W pentavalents. Les $E^{1/2}$ de ces deux vagues dépendent également du pH : celui de la vague II-III est constant au-dessus de pH 4,6 et est alors — 0,90 V par rapport à l'électrode à calomel saturée (courbe C_1); celui de la vague III-IV décroît jusqu'à pH 7,2 et garde au-dessus la valeur — 1,10 V (courbe C_2). Les courbes C_1 et C_2 ont été continuées en pointillé à pH < 4 et correspondent alors au $E^{1/4}$ et $E^{3/4}$ de la vague de 2 e^-.

Cette influence du pH sur les potentiels de demi-vague s'interprète facilement en remarquant que les dérivés réduits participant aux processus Red-Ox sont des sels d'acides qui peuvent être faibles. Le titrage potentiométrique de l'acide silicotungstique non réduit [2] ne permet pas de distinguer les quatre acidités qui apparaissent fortes. L'indépendance du $E^{1/2}$ de la vague O-I avec le pH prouve que toutes les acidités du dérivé réduit I sont fortes. La décroissance du $E^{1/2}$ de la vague I-II à pH $<$ 1 montre

que le dérivé II a une acidité moyennement forte facilement évaluable (*fig.* 1, courbe *b*) qui indique un pK $\simeq$ 0,5 à la force ionique utilisée. L'existence de plusieurs cassures pour les courbes relatives aux systèmes II-III et III-IV indique que les dérivés III et IV ont plusieurs acidités faibles. La figure 1 permet seulement d'évaluer la plus faible acidité de chacun d'eux : pK $\simeq$ 4,6 pour le dérivé III (courbe C_1) et pK $\simeq$ 7,2 pour le dérivé IV (courbe C_2).

D'autre part, le polarogramme du dérivé II en milieu alcalin montre qu'outre les vagues relatives aux étapes II-III et III-IV, on observe ensuite

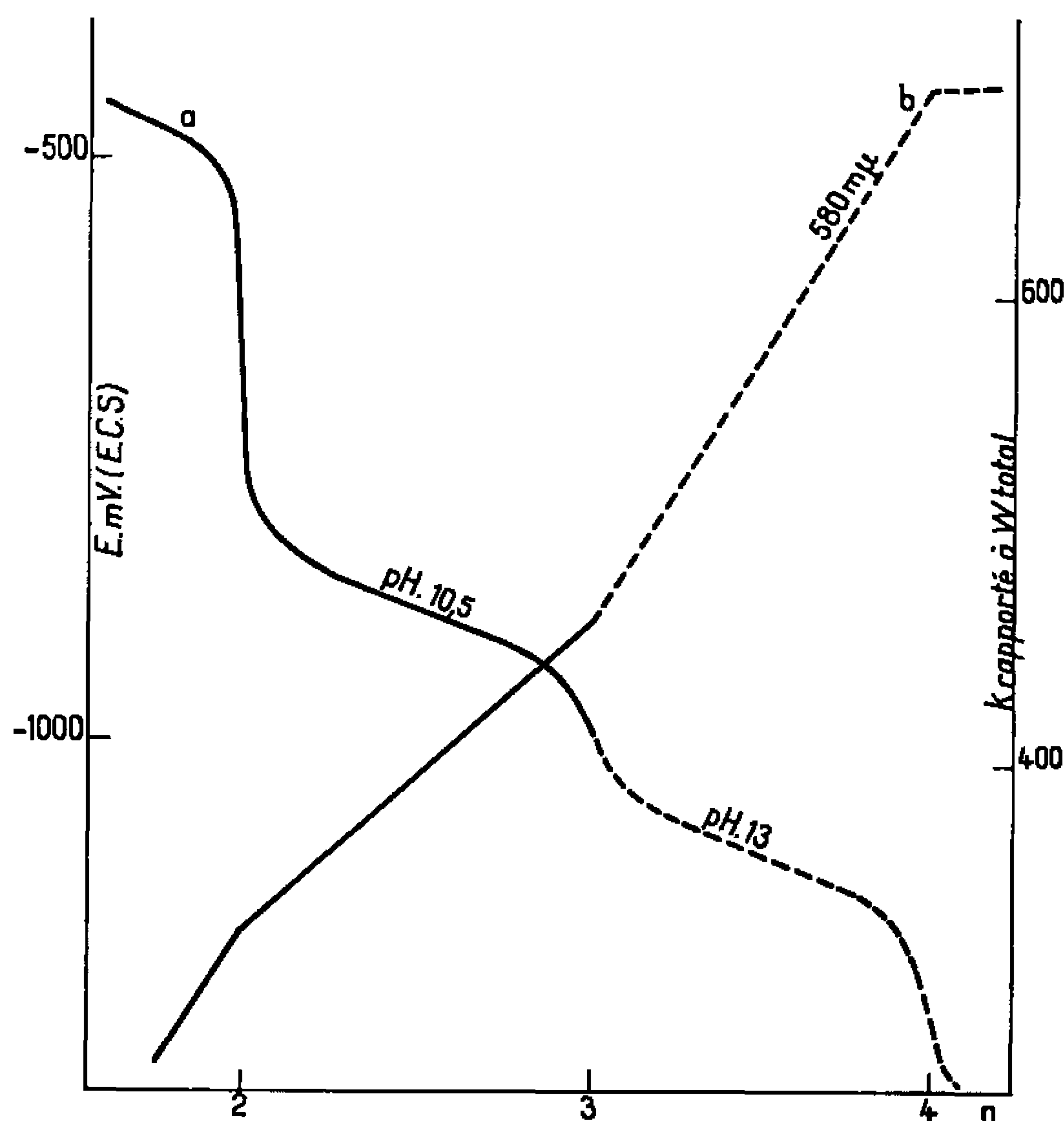


Fig. 3.

une autre vague cathodique de 2 e^- à un potentiel qui dépend du pH (*fig.* 2, courbe *a* en tampon carbonate, pH 9).

2. *Préparation des dérivés III et IV par réduction électrolytique.* — La figure 1 nous indique les conditions de pH les meilleures pour poursuivre la réduction : pH $>$ 8 pour avoir une séparation maximale des vagues II-III et III-IV. Les solutions du dérivé II en tampon bicarbonate ou carbonate de pH compris entre 8 et 11 ont été réduites électrolytiquement à potentiel contrôlé sur cathode de mercure et sous atmosphère inerte.

Les courbes donnant le potentiel Red-Ox et la densité optique en fonction de *n* présentent un point d'équivalence pour $n = 3$ (*fig.* 3, courbes *a* et *b* à pH 10,5, traits continus) mettant ainsi en évidence la formation du dérivé III dont le spectre d'absorption rapporté à la concentration en tungstène réduit est donné sur la figure 4. La poursuite de la réduction à pH $\leqq$ 11 ne conduit pas au dérivé IV celui-ci se dismutant à un tel pH. Pour obtenir, il faut réduire le dérivé III à pH $>$ 12, les courbes potentiel Red-Ox et densité optique en fonction de *n* indiquant alors la formation

du dérivé IV (*fig.* 3, courbes *a* et *b* à pH 13, traits pointillés) dont le spectre d'absorption est donné sur la figure 4.

Ces résultats sont confirmés par les polarogrammes des solutions réduites. Nous avons constaté que l'allure des polarogrammes ainsi que les potentiels de demi-vague dépendaient sensiblement de la nature du cation de l'électrolyte de base. En particulier, l'absence d'ions alcalins (Li^+Na^+) supprime l'anomalie observée sur mercure pour les deux premières vagues anodiques

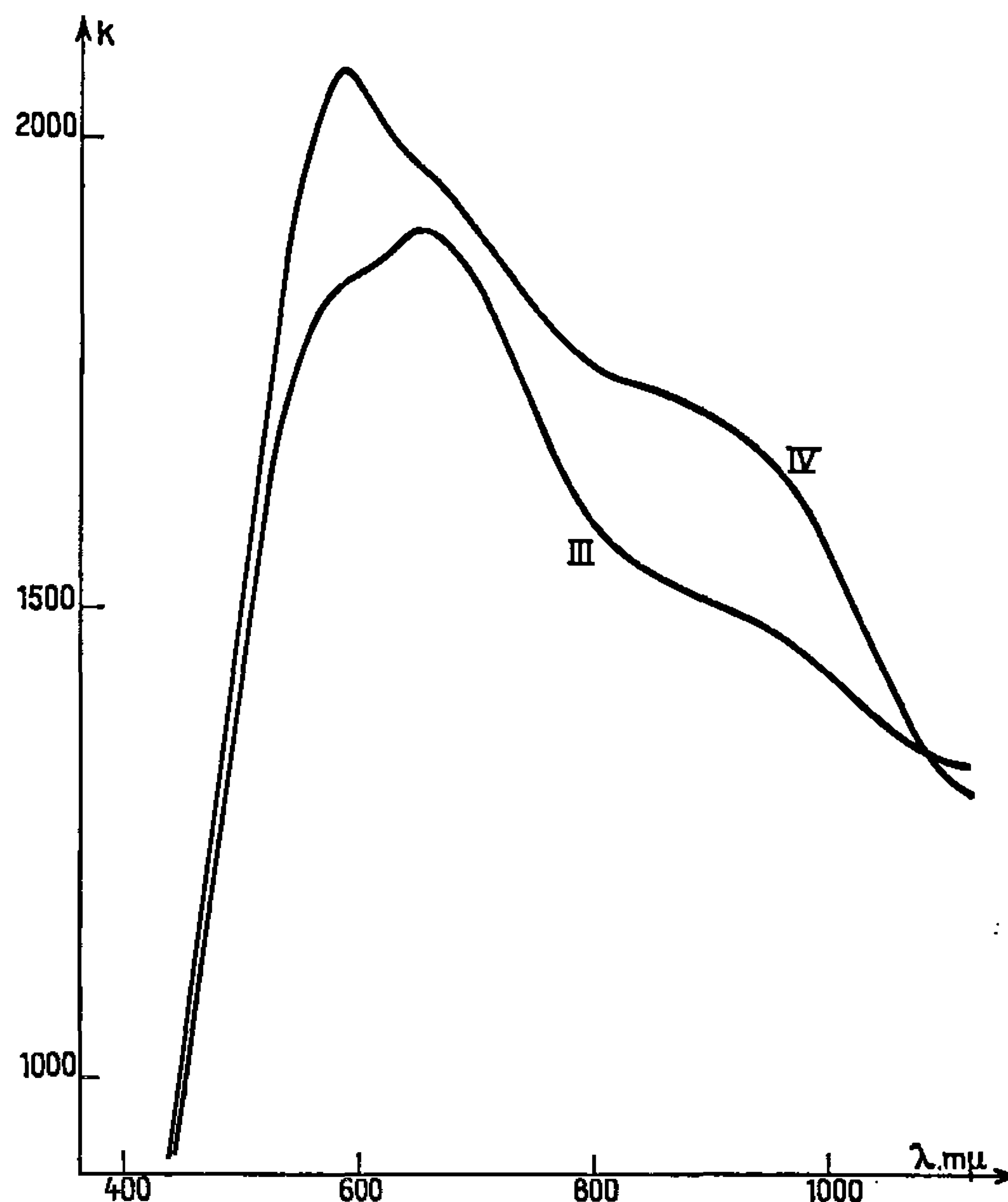


Fig. 4.

qui avaient une hauteur plus faible que celle obtenue avec les solutions non réduites ([1]) (anomalie nettement observée, *fig.* 2, courbe *a*, en tampon carbonate de sodium + NaCl). Le polarogramme du dérivé III a ainsi été réalisé dans un tampon trihydroxyméthylaminométhane en présence de chlorure de tétraméthylammonium 0,5 M : il présente trois vagues anodiques égales dont les $E^{1/2}$ sont un peu plus négatifs qu'en tampon carbonate de sodium (*fig.* 2, courbe *b*, pH 9). De même le polarogramme du dérivé IV dans l'hydroxyde de tétraméthylammonium 0,1 M en présence de chlorure 0,5 M présente quatre vagues anodiques égales (*fig.* 2, courbe C) précédées de la vague d'oxydation du mercure en milieu alcalin. On remarque qu'on n'observe plus la vague cathodique de 2 e^-; elle est en fait masquée par une vague beaucoup plus grande d'environ 10 e^- observée en milieu très alcalin.

(*) Séance du 4 juillet 1966

(1) P. Souchay et G. Hervé, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2486.

(2) L. Malaprade, *Ann. Chim.*, 11, 1929, p. 159.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cinétique d'oxydation du calcium massif.* Note (*) de MM. **Jacques Aubry** et **Roland Streiff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux régimes linéaires peuvent être dégagés dans la cinétique de l'oxydation du calcium massif. Les énergies d'activation relatives à ces deux périodes ont la même valeur, soit 21,5 kcal/mole. L'étude de l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation et ces valeurs identiques des énergies d'activation permettent de conclure à un mécanisme semblable dans les deux cas.

Une étude précédente ([1]) de l'oxydation du calcium massif par l'oxygène sec nous a permis de mettre en évidence l'influence très importante du traitement de la surface métallique sur la cinétique de la réaction. Les différences entre les résultats des travaux antérieurs ont ainsi pu être attribuées à ce facteur. Il est apparu que l'oxydation ne suivait pas rigoureusement

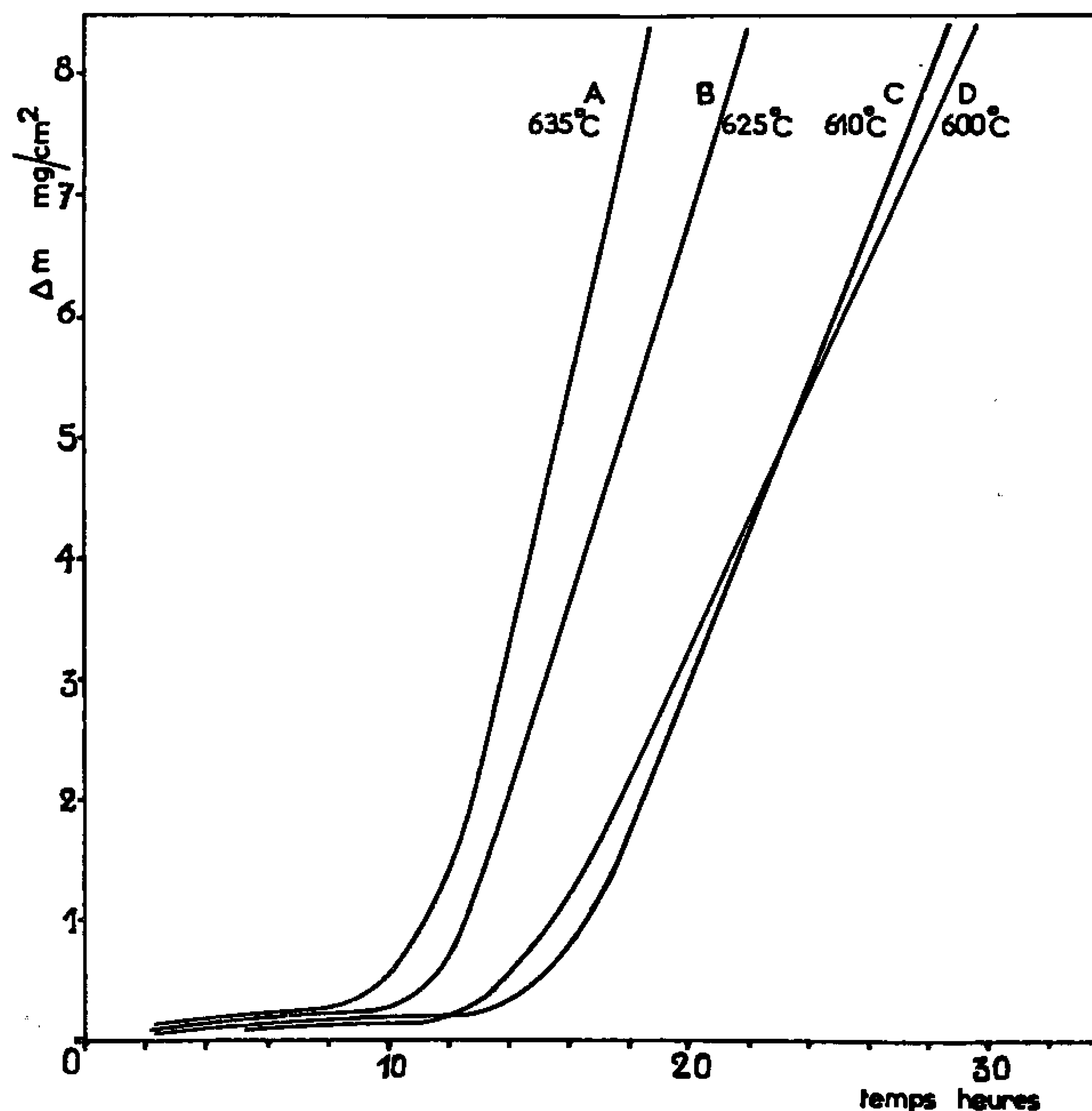


Fig. 1.

la loi linéaire envisagée par Pilling et Bedworth ([2]). Une étude plus approfondie de la cinétique de la réaction nous a permis de dégager plusieurs étapes au cours du temps. Un mécanisme est attribué à chacune d'elles, expliquant les écarts à la règle de Pilling et Bedworth.

Les résultats présentés sont relatifs à des échantillons ayant subi avant oxydation un polissage abrasif au carbure de silicium suivi d'un recuit

sous vide de plusieurs heures avec sublimation de 1,5 mg/cm² de la couche superficielle de métal. Les isothermes de gain de poids relatives à ces échantillons sont rassemblés dans la figure 1. Nous constatons que si l'oxydation atteint effectivement un régime linéaire celui-ci ne commence pas à l'instant initial.

Un examen plus détaillé de la période initiale (*fig.* 2) montre que la réaction débute par un régime d'allure parabolique suivi d'une période

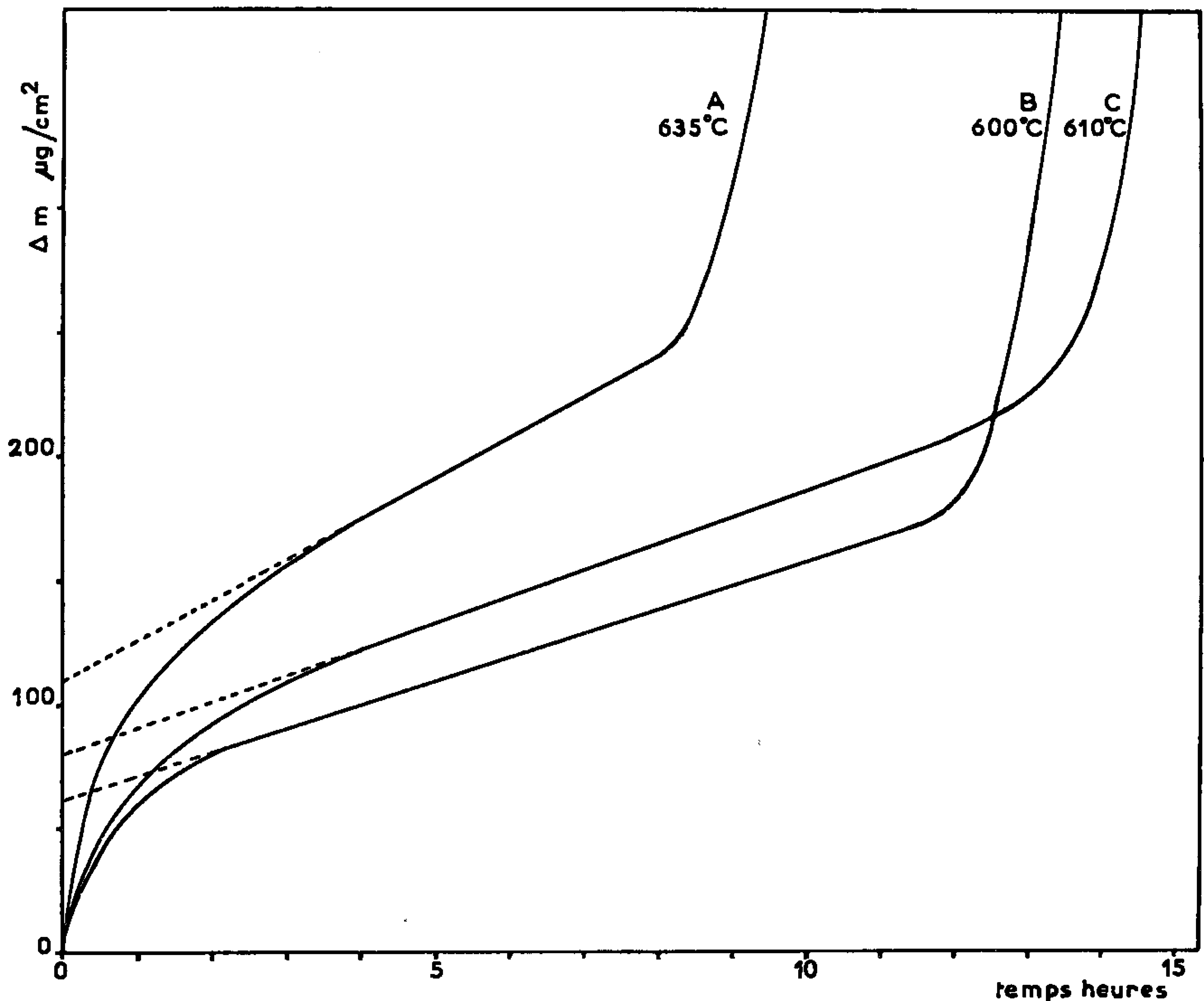


Fig. 2.

à vitesse constante lente. Le régime linéaire final est atteint après une brusque accélération de l'oxydation.

L'aspect des échantillons [1] et l'allure des courbes cinétiques suggèrent l'existence d'une couche compacte protectrice d'oxyde sur le métal. L'édification, la croissance, puis la rupture de cette couche permettent d'expliquer les différentes périodes observées de la réaction.

La croissance de la couche protectrice procède par diffusion d'ions Ca^{++} à travers l'oxyde formé et la vitesse d'oxydation diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la zone de diffusion. Le volume de CaO étant théoriquement inférieur à celui du calcium consommé cet oxyde protecteur est dans un état instable. Il recristallise en un oxyde poreux blanc et la couche compacte atteint rapidement une épaisseur limite.

L'oxydation suit alors un régime linéaire qui est en fait un état stationnaire au cours duquel il y a équilibre entre la vitesse de croissance de l'oxyde protecteur et sa recristallisation en une couche poreuse. L'avancement de la réaction est régi par le flux de diffusion des ions métalliques à travers la couche compacte, l'oxyde poreux n'offrant pratiquement pas de résistance à l'oxygène. Ce flux à travers une couche d'épaisseur invariable, est constant ainsi que la vitesse de gain de poids en oxygène de

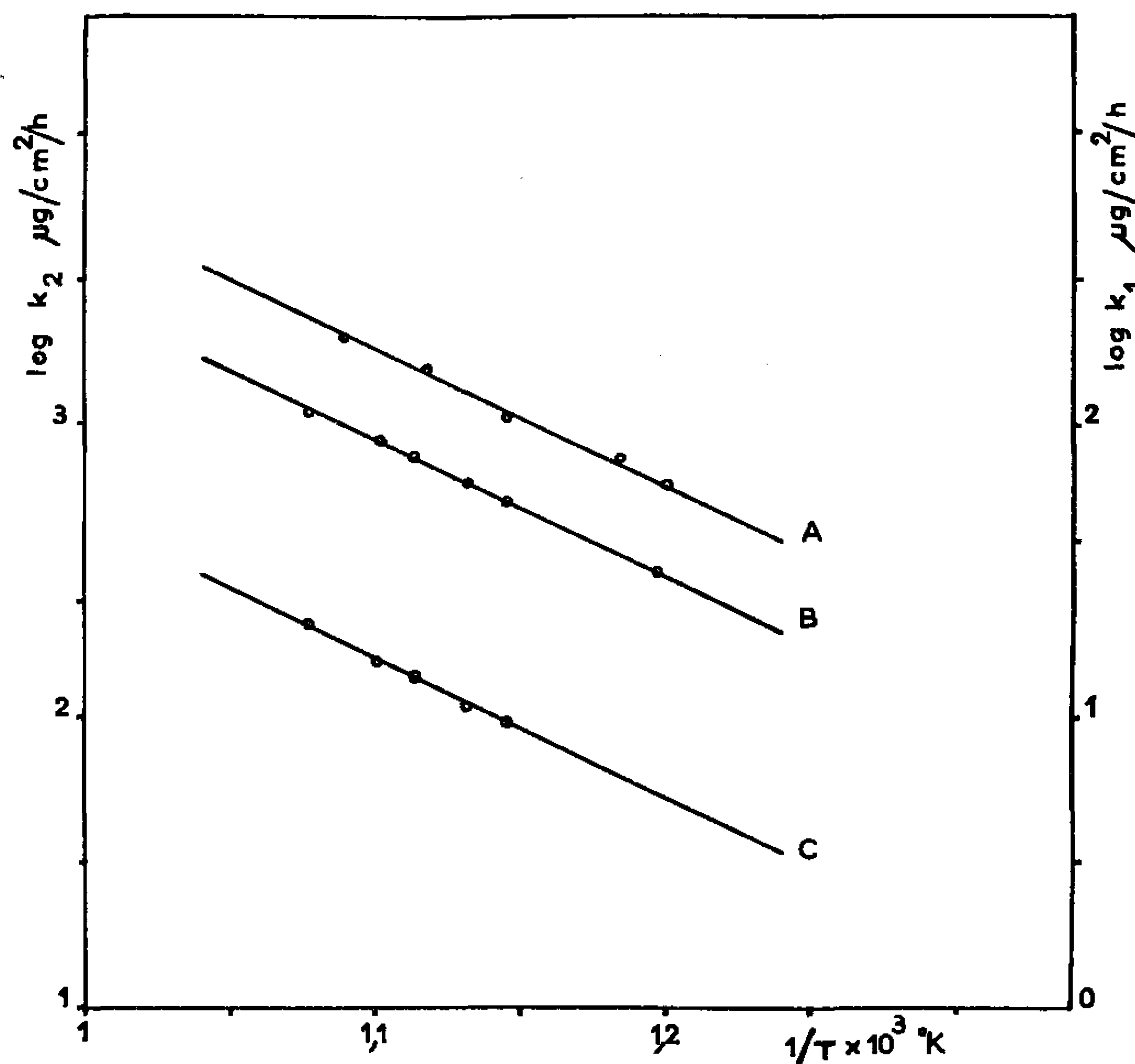


Fig. 3.

A, échantillons polis non sublimés;
B, échantillons polis et sublimés; régime linéaire final k_1;
C, échantillons polis et sublimés; régime linéaire intermédiaire k_2.

l'échantillon qui en résulte. Cette dernière est de la forme

$$\frac{dm}{dt} = \frac{a}{y_{max}} = k_1.$$

Elle varie avec la température en s'accordant bien avec la représentation d'Arrhénius :

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right),$$

et permet d'établir une énergie d'activation E_1 pour le régime pseudo-linéaire égale à 21,5 kcal/mole (*fig.* 3).

Cet équilibre se poursuit jusqu'à rupture par fissuration de la couche compacte. Le mécanisme de cette fissuration a fait l'objet de notre précé-

dente étude [1]. Après l'accélération qui en résulte, un second régime linéaire est atteint.

Sa vitesse est aussi de la forme

$$\frac{dm}{dt} = k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

et sa variation avec la température donne pour ce régime linéaire final une énergie d'activation E_2 encore égale à 21,5 kcal/mole (*fig.* 3).

L'existence de plusieurs régimes linéaires ayant des énergies d'activation identiques est à rapprocher des résultats obtenus pour l'oxydation du magnésium par Léontis et Rhines [3] et de l'uranium par Stobbs [4].

Ceci nous suggère un mécanisme identique pour les deux régimes linéaires. La fissuration de la couche protectrice intermédiaire ne serait donc que partielle, une très mince pellicule compacte subsistant à la surface du métal. La vitesse finale constante ne serait donc pas due à un régime d'interface vrai, mais encore à la diffusion des ions métal à travers cette paroi d'oxyde suivant le modèle proposé par Evans [5].

L'étude de la variation de la vitesse d'oxydation avec la pression d'oxygène confirme ce modèle. En effet, la vitesse est invariable dans un large domaine de pressions : de 200 jusqu'à 760 mm de mercure environ à 600°C. Le paramètre directeur de la vitesse est donc bien la diffusion d'ions Ca^{++}. En dessous du seuil de pression précité, la vitesse d'adsorption de l'oxygène sur la pellicule compacte devient plus faible que celle de diffusion des cations et impose sa valeur. Enfin, pour les périodes initiales, et pseudo-linéaires intermédiaires, les vitesses d'oxydation sont indépendantes de la pression d'oxygène conformément au mécanisme proposé.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) J. Aubry et R. Streiff, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 833.
(2) N. B. Pilling et R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals*, 29, 1923, p. 529.
(3) T. E. Leontis et F. N. Rhines, *Trans. A. I. M. E.*, 166, 1946, p. 712.
(4) J. J. Stobbs, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 916.
(5) U. R. Evans, *Trans. Electrochem. Soc.*, 91, 1947, p. 547.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, Associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système vanadium-oxygène : confirmation de la phase* $VO_{2,33}$ (V_3O_7) *par magnétochimie.* Note (*) de MM. **Gabriel Tridot** et **Joseph Tudo**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse magnétochimique du système vanadium-oxygène dans le domaine compris entre VO_2 et V_2O_5 montre la présence des phases V_3O_7, récemment signalée, et V_6O_{13}. L'oxyde V_3O_7, renfermant le vanadium à la fois aux degrés d'oxydation 3 et 5, suit la loi de Curie-Weiss pour les températures examinées de 77 à 700°K, sa constante de Weiss extrapolée est de 140 ± 2 et son moment magnétique effectif de 1,37 μ_B.

L'étude radiocristallographique du système vanadium-oxygène pour des compositions comprises entre VO_2 et V_2O_5 (1) a mis en évidence une nouvelle phase $VO_{2,33}$ ou V_3O_7 qu'il est possible d'insérer dans la série de formule générale V_xO_{2x+1} (avec $x = 3$) qui comprend également les oxydes V_6O_{13} et V_2O_5.

Dans la série V_nO_{2n-1} d'Anderson (2), l'étude magnétochimique de Grosmann, Proskurenko et Arija (3) a montré l'existence des phases V_2O_3, V_3O_5, V_4O_7 et V_5O_9. Une étude analogue est effectuée dans le domaine compris entre VO_2 et V_2O_5, de manière à confirmer la phase V_3O_7 de la série V_xO_{2x+1}.

La méthode employée est celle de Faraday. L'échantillon, contenu dans un tube en verre vidé d'air, est suspendu sous le plateau d'une balance au 1/20 de milligramme, et placé dans l'entrefer d'un électroaimant équipé de pièces polaires tronconiques. La force $f = m\chi_g H(\partial H/\partial x)$ s'exerçant sur l'échantillon en présence d'un champ H est évaluée en tenant compte du facteur correctif dû au diamagnétisme du verre. Les mesures sont faites par rapport au sel de Mohr choisi comme étalon ($\chi_g = 37,56 \cdot 10^{-6}$ C. G. S.). La susceptibilité moléculaire χ_M ayant pour valeur $\chi_g M$, si M est la masse moléculaire rapportée à 1 at-g de vanadium, est corrigée du diamagnétisme des ions. Les essais sont effectués entre 77 et 700°K.

Les échantillons de composition comprise entre VO_2 et $VO_{2,5}$ sont préparés à partir des oxydes V_2O_3 et V_2O_5 en tubes de silice scellés sous vide et chauffés pendant 8 jours à la température de 600°C.

Le tracé de la courbe donnant, pour chaque composé, les valeurs de l'inverse de la susceptibilité moléculaire en fonction de la température permet de représenter (*fig.* 1) les variations χ_M suivant la composition, pour les températures de 300, 400 et 500°K. Une première cassure pour $VO_{2,17}$ caractérise l'existence de la phase V_6O_{13} pure, en accord avec l'examen radiocristallographique. Entre $VO_{2,17}$ et $VO_{2,50}$ un changement de pente apparaît pour $VO_{2,33}$. De part et d'autre de cette composition deux phases existent simultanément V_6O_{13} et V_3O_7 d'un côté, V_3O_7 et V_2O_5 de l'autre, V_3O_7 n'apparaissant pur que pour l'échantillon correspondant à la cassure. Ainsi les trois courbes, et plus particulièrement celle à température la plus

basse, mettent bien en évidence les deux phases V_6O_{13} et V_3O_7 dans le domaine VO_2-V_2O_5.

L'allure anormale de la courbe à 300°K, entre VO_2 et V_6O_{13} s'explique par la forte variation de la susceptibilité de VO_2 au voisinage de 68°C en accord avec les mesures de Roch ([4]) et Grosmann ([3]). Les pointés, dans cette zone sont moins précis étant donnée la faible valeur de *f*. Cette brusque

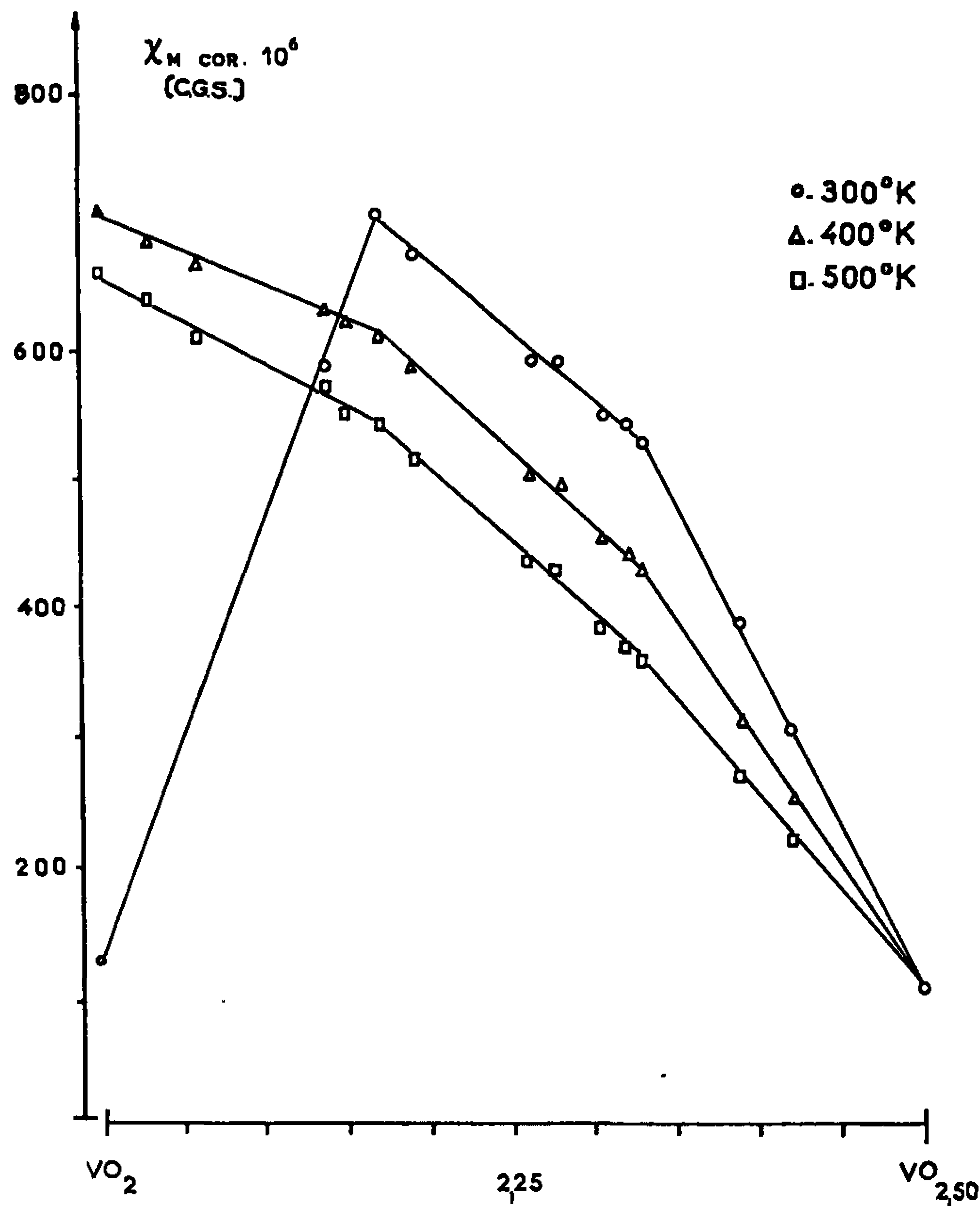


Fig. 1.

évolution permet cependant de détecter la présence de VO_2 dans des mélanges, avec une sensibilité supérieure à celle de l'analyse radiocristallographique : par exemple des traces de VO_2 ont pu être décelées dans l'échantillon de composition $VO_{2,15}$.

Si la préparation des échantillons est effectuée à 660°C, l'examen magnétique ne révèle plus la présence de la phase $VO_{2,33}$: χ_M varie d'une façon continue de $VO_{2,17}$ à $VO_{2,50}$, ce qui caractérise un domaine biphasé, l'analyse radiocristallographique ne manifeste en effet que la seule présence des phases V_6O_{13} et V_2O_5.

La figure 2 reproduit les courbes donnant $1/\chi_M$ en fonction de T pour les oxydes VO_2, V_6O_{13} et V_3O_7. Le tableau suivant rassemble les valeurs des constantes : Δ de Weiss, déterminée par extrapolation, C de Curie et les moments magnétiques effectifs μ_{eff} exprimés en magnéton de Bohr. Dans le cas des phases VO_2 et V_6O_{13} les résultats sont en accord avec ceux des travaux antérieurs et pour V_2O_5 il existe un faible paramagnétisme

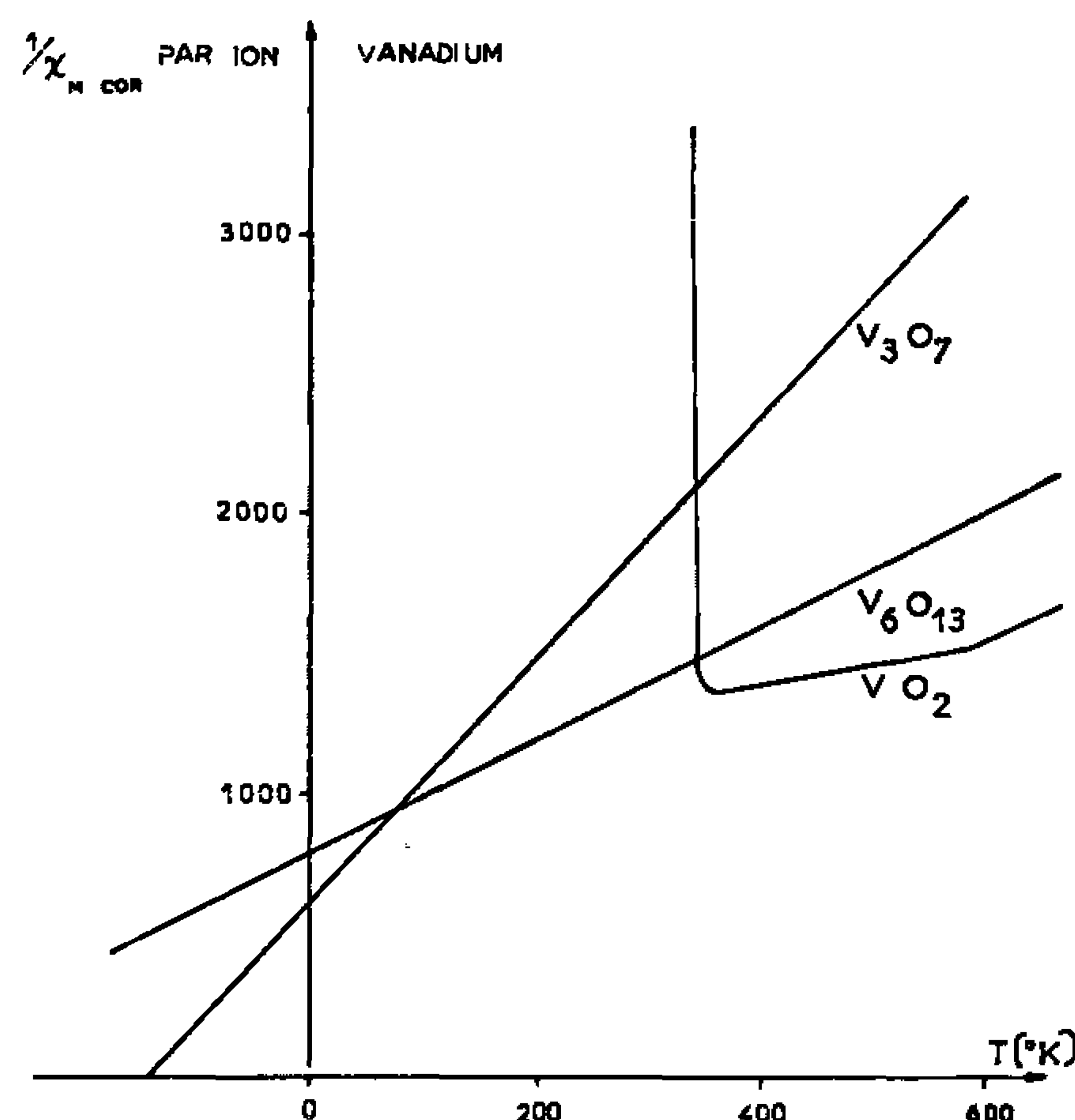


Fig. 2.

pratiquement indépendant de la température ($\chi_M = 104.10^{-6}$ C. G. S. par ion V).

	Domaine de T (°K).		Δ.	C.	μ_{eff}.	μ_{a}.	μ_{b}.
VO_2	350	700	1412	1,320	3,24	—	—
V_6O_{13}	77	700	392	0,489	1,98	2,66	1,98
V_3O_7	77	700	140	0,234	1,37	1,88	1,40

Les deux dernières colonnes donnent les valeurs du moment magnétique calculées en considérant les phases comme des mélanges de VO_2 et V_2O_5 (μ_a) ou de V_2O_3 et V_2O_5 (μ_b). La comparaison de ces valeurs calculées avec celles déduites de l'expérience permet d'envisager que les phases V_6O_{13} et V_3O_7 contiennent le vanadium simultanément aux degrés d'oxydation 3 et 5.

En conclusion, l'application de l'analyse magnétochimique à l'étude du système binaire vanadium-oxygène dans le domaine VO_2-V_2O_5 a permis de confirmer l'existence de la phase V_3O_7 déjà identifiée par analyse cristallographique. Cette phase n'apparaît plus si la préparation des échantillons, à partir des mélanges V_2O_3-V_2O_5, est effectuée au-dessus de 660°C.

V_3O_7 suit la loi de Curie-Weiss dans l'étendue des températures examinée : la constante de Weiss déterminée par extrapolation est de 140 ± 2 et le moment magnétique effectif de 1,37 magnéton de Bohr.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) J. TUDO et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2911.

(2) G. ANDERSON, *Acta chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1599.

(3) G. GROSMANN, O. W. PROSKURENKO et M. ARIJA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 305, 1960, p. 121.

(4) J. ROCH, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2167.

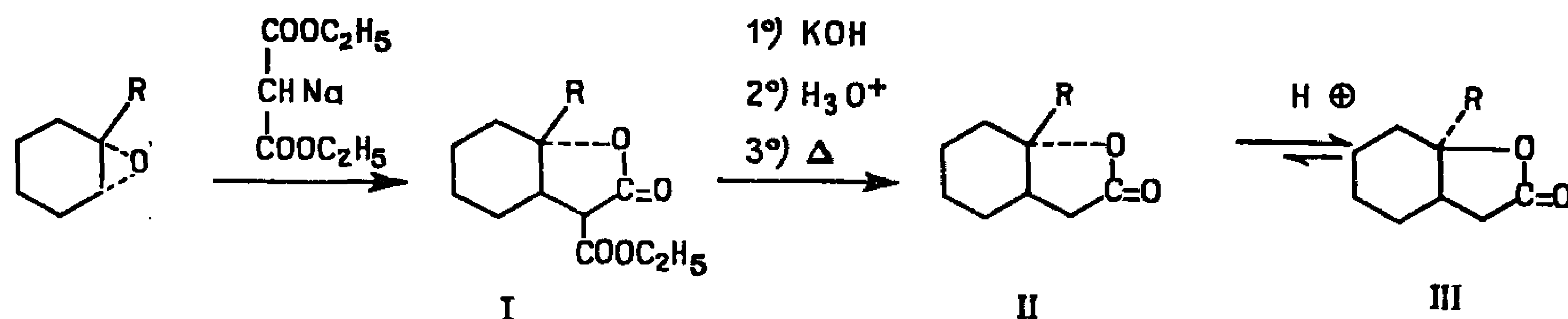
(Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Collège Scientifique Universitaire d'Amiens,
Faculté des Sciences, 104, rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur des lactones isomères apparentées aux acides cyclohexanol-2 acétiques.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Ficini** et M. **Alain Maujean**, présentée par M. Georges Champetier.

Les lactones des acides hydroxy-2′ cyclohexane-2 acétiques *trans* (II) ont été préparées par action du malonate d'éthyle sodé sur les époxydes correspondants et les étapes de la réaction déterminés. Ces lactones ont été isomérisées en lactones *cis*. La détermination par chromatographie gazeuse et spectrographie R. M. N. des lactones isomères a été étudiée.

Au cours d'un travail (1) sur l'étude de la stéréochimie de l'addition de réactifs nucléophiles (organométalliques, borohydrures) sur le carbonyle des cétones cycliques α alcoylées pouvant conduire à un mélange de lactones isomères *cis* et *trans*, nous avons été amenés à préparer les lactones *trans* pures (II) qui peuvent ultérieurement être isomérisées en présence d'acide en lactone *cis* (III).

La synthèse suit le schéma suivant :



Lorsque R = H, nous avons utilisé la méthode décrite pour ce cas particulier (2) et obtenu en accord avec la littérature la lactone (II) (R = H), $É_{12}$ 131°. (Analyse : trouvé %, C 68,32; H 8,94.)

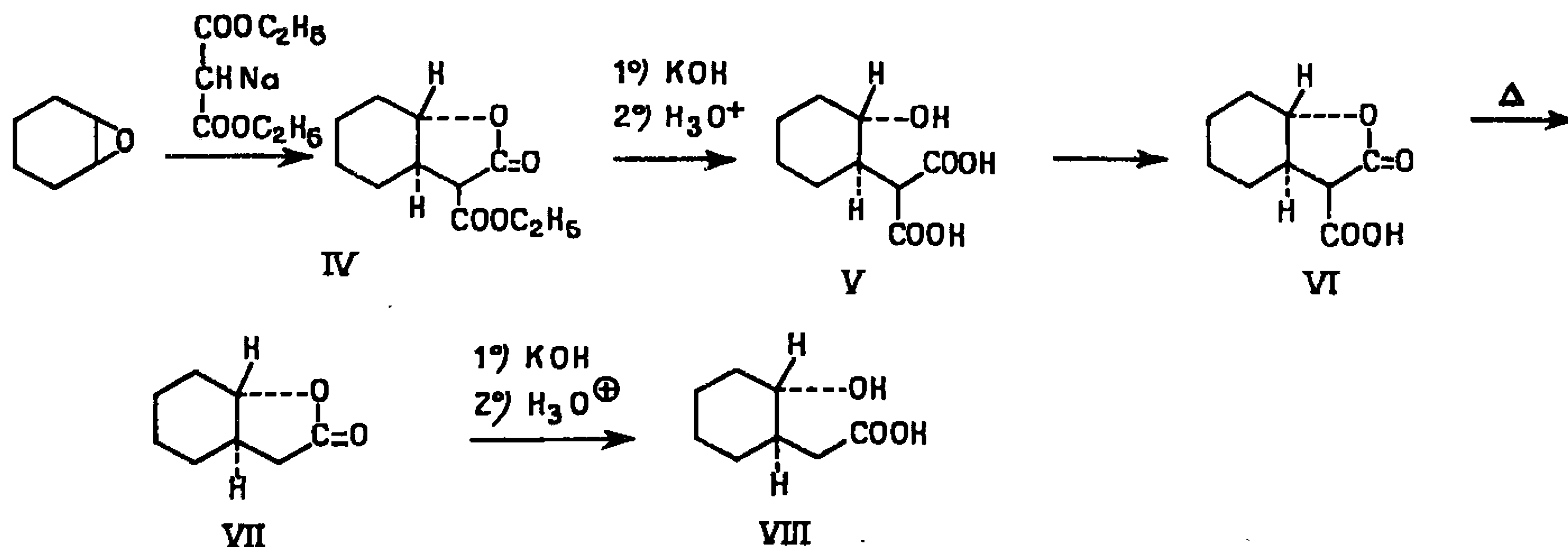
Nous avons isomérisé cette lactone *trans* en lactone *cis* (III) (R = H) plus stable, par chauffage en présence d'acide.

En agrément avec la littérature (3) nous avons constaté que ces lactones isomères présentent dans l'infrarouge des spectres différents, mais dans les deux cas une forte bande d'absorption correspondant au carbonyle lactonique à 1780 cm^{-1}. L'hydrogène R = H placé à la jonction des deux cycles correspond en R. M. N. (4) à un multiplet centré à 4,5 p p m pour la lactone *cis* et à 3,7 p p m pour la lactone *trans*.

Par saponification puis acidification, ces lactones isomères fournissent dans le cas de la lactone *trans* un hydroxyacide stable (VIII) se lactonisant

difficilement alors que l'hydroxyacide *cis* ne peut être isolé et se lactonise spontanément ([2']).

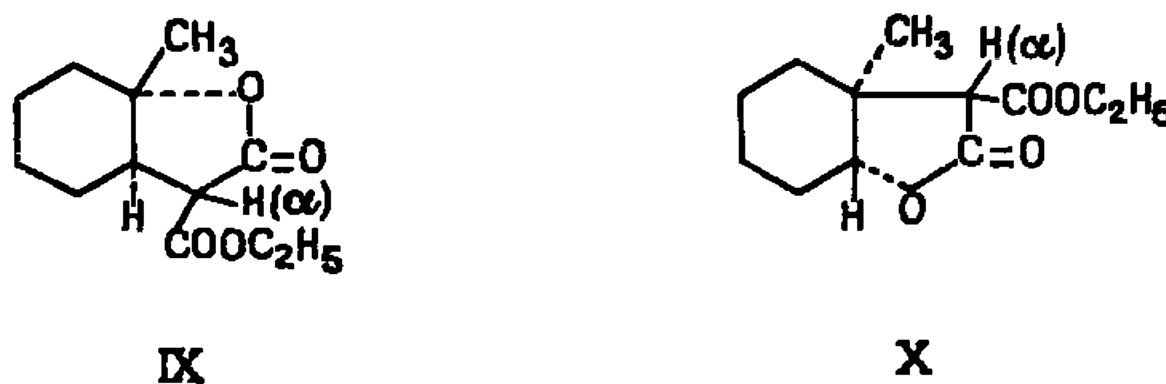
Ce comportement avait déjà surpris Newman et Vanderwerff ([2']) puisque la synthèse des lactones *trans* passe par un stade d'hydroxyacide malonique *trans* (V) non isolé qui se lactonise aisément en (VI).



Nous avons pu séparer les cristaux correspondants à cet hydroxyacide malonique (V) non décrit dans la littérature F 128°,5 (éther, CCl_4) (Analyse : calculé %, C 53,46; H 6,98; trouvé %, C 53,18; H 7,24), et constater qu'il ne se lactonise pas spontanément à froid en milieu acide. Il se lactonise par contre sans décarboxylation par recristallisation dans l'eau bouillante, conditions employées par Newman et Vanderwerff pour le produit brut de l'hydrolyse de l'ester lactone (IV), et conduit à la lactone acide *trans* (VI) décrite par ces auteurs.

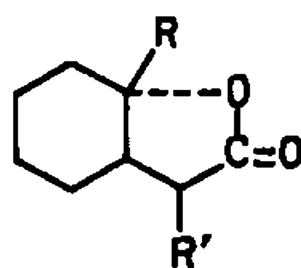
Nous avons de plus préparé les lactones (II) dans lesquelles R = CH_3, C_2H_5, et C_3H_7 à partir des époxydes correspondants.

Il était probable que l'attaque du malonate d'éthyle sodé se ferait du côté le moins encombré de ces époxydes secondaires-tertiaires comme c'est le cas des époxydes primaires-secondaires et primaires-tertiaires ([5]) pour donner la structure (IX) plutôt que la structure (X) proposée pourtant dans la littérature ([6]) pour R = CH_3. L'examen du spectre du R. M. N. de la carbéthoxylactone (I) (R = CH_3) permet de conclure sans ambiguïté à la structure (IX).



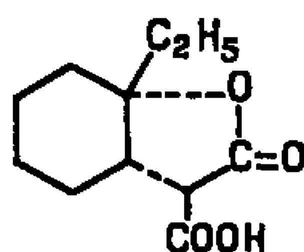
L'hydrogène H(α) se présente en doublet à 3,35 p p m et l'intensité de ce pic est dans le rapport de 1 à 3 par rapport à celui des hydrogènes du groupe méthyle porté à la jonction des cycles.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau ci-après, le passage des esters lactones $R' = COOC_2H_5$ aux lactones correspondantes $R' = H$ est quantitatif, mais on observe dans les lactones *trans*, une certaine proportion de lactones *cis* qui augmente avec le poids molé-



R.	R'.	É (°C/mm Hg).	n_D.	Analyse. C %. Calc.	Tr.	H %. Calc.	Tr.	Rdt. (%).
CH_3	$COOC_2H_5$	$145/_3$	$1,4752/_{18}$	63,71	63,78	7,90	8,34	30
C_2H_5	$COOC_2H_5$	$130/_{0,5}$	$1,4758/_{22}$	65,05	65,01	8,39	8,42	40
C_3H_7	$COOC_2H_5$	$140/_{0,08}$	$1,4746/_{22}$	66,11	66,15	8,71	8,90	35
CH_3	H	$75/_{0,1}$	$1,4879/_{18}$	70,12	70,46	9,18	9,38	95
C_2H_5	H	$83/_{0,2}$	$1,4820/_{20}$	71,42	71,78	9,52	9,77	95
C_3H_7	H	$95/_{0,5}$	$1,4776/_{19}$	72,48	71,99	9,95	9,54	95

culaire de R (10 % dans le cas où $R = CH_3$) alors que lorsque $R = H$ la lactone *trans* est rigoureusement exempte de lactone *cis*. L'épimérisation au stade des hydroxyacides maloniques du type (V) est plus facile lorsque l'alcool est tertiaire. C'est ainsi que nous avons isolé dans le cas de $R = C_2H_5$ une lactone acide (XI) de structure *cis* (F 156°, cyclohexane). Analyse : calculé %, C 62,25; H 7,60; trouvé %, C 62,63; H 7,97. Par décarboxylation, cette lactone acide (XI) conduit à la lactone *cis* correspondante.



XI

Les lactones *trans* (II) ont été isomérisées en lactone *cis* (III) plus stables par chauffage avec HCl, et les lactones isomères se séparent bien par chromatographie gazeuse dans le cas où $R = CH_3$ et C_2H_5.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) A paraître prochainement au *Bulletin de la Société chimique de France*.

(2) *a.* N. Coffey, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 48, 1923, p. 387; *b.* M. Newman et C. Vanderwerff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 233.

(3) W. Herz et L. A. Glick, *J. org. Chem.* 28, 1963, p. 2970.

([4]) Les spectres de R. M. N. ont été pris sur un appareil Varian A 60 (60 Mc), aux laboratoires de Chimie structurale de la Faculté des Sciences de Paris et de Chimie générale I de la Faculté des Sciences de Reims (solvant CCl_4, référence interne tétraméthylsilane).

([5]) R. Rothstein, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 35, 1935, p. 1936; R. Rothstein et J. Ficini, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1293 et 1694.

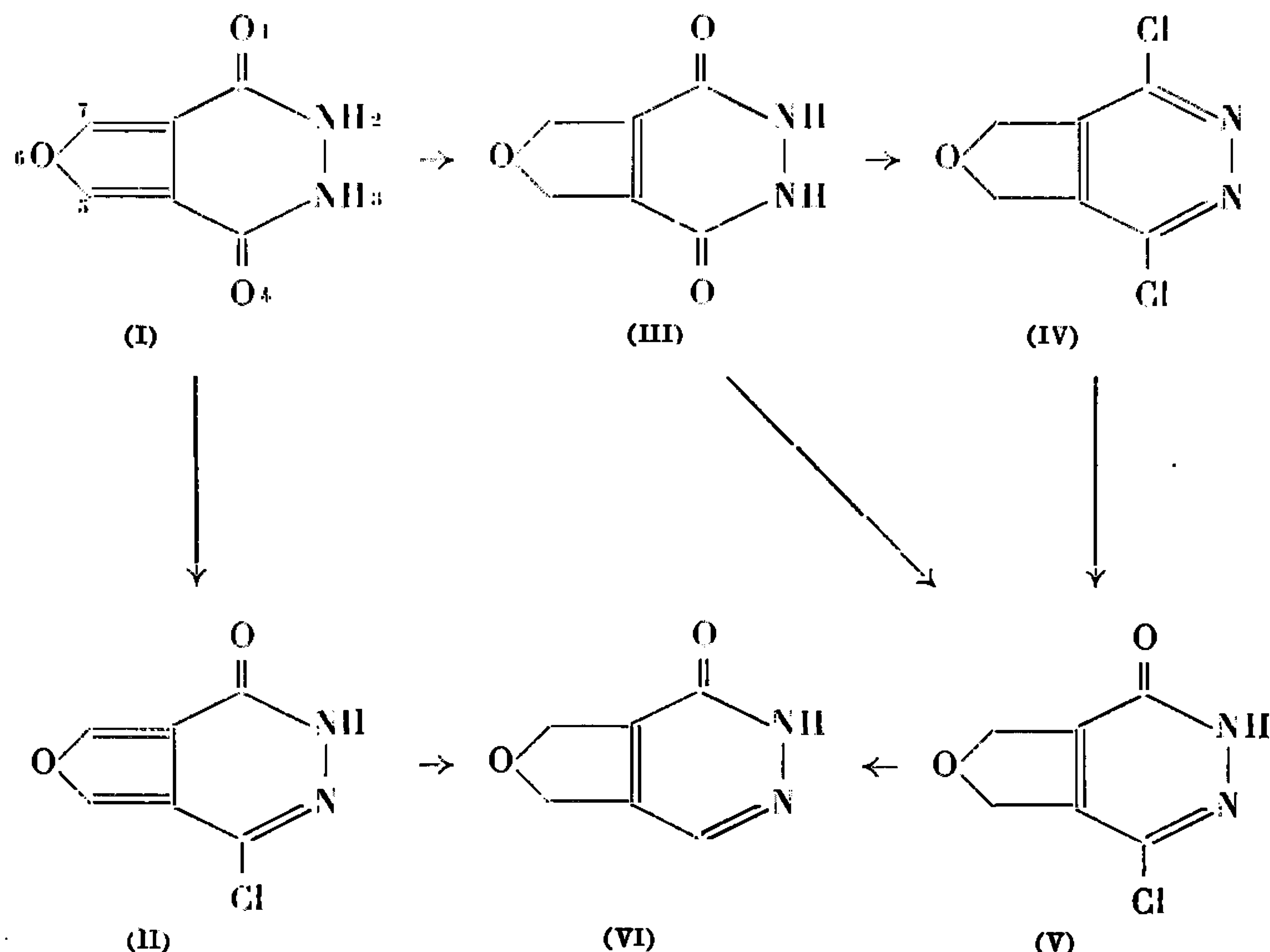
([6]) M. Mousseron et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 629.

(*Laboratoire de Chimie organique C. P. E. M.*,
8, *rue Cuvier*, *Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie MPC recherche*,
Moulin de la Housse, *Reims*, *Marne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réduction catalytique de furo-*[3.4-*d*] *pyridazines*. Note (*) de M. **Max Robba** et Mme **Marie-Claude Zaluski**, présentée par M. Georges Champetier.

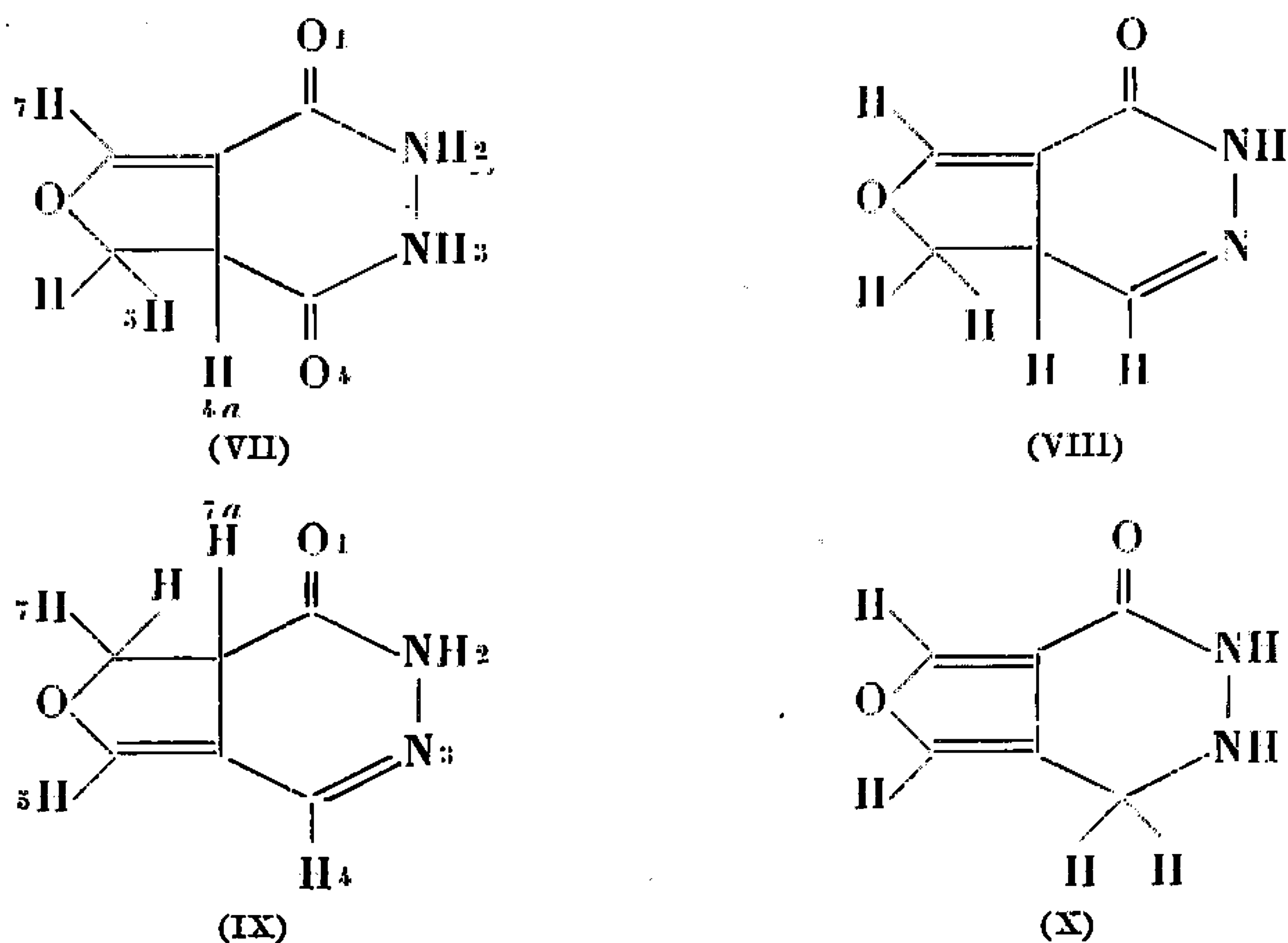
Étude de l'hydrogénation catalytique de la dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 furo-[3.4-*d*] pyridazine, de l'oxo-1 chloro-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-*d*] pyridazine et de l'oxo-1 chloro-4 tétrahydro-1.2.5.7 furo-[3.4-*d*] pyridazine.

Les premiers essais d'hydrogénation catalytique de quelques furo-[3.4-*d*] pyridazines indiquent que le cycle furannique peut être partiellement réduit et que l'attaque de l'hydrogène se produit sur les positions 5 et 7. La dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 furo-[3.4-*d*] pyridazine (I) obtenue par cyclisation du dihydrazide du dicarboxy-3.4 furanne ([2]), est hydrogénable sous pression ordinaire en présence de palladium; elle est réduite en dioxo-1.4 hexahydro-1.2.3.4.5.7 furo-[3.4-*d*] pyridazine (III) qui se prête à des chlorodéshydroxylations complètes ou partielles sous l'action de l'oxychlorure de phosphore conduisant à la dichloro-1.4 dihydro-5.7 furo-[3.4-*d*] pyridazine (IV) et à l'oxo-1 chloro-4 tétrahydro-1.2.5.7 furo-[3.4-*d*] pyridazine (V). Celle-ci est également obtenue par hydrolyse du dérivé (IV) à chaud en milieu alcalin. Dans le cas de l'oxo-1 chloro-4 dihydro-1.2 furo-[3.4-*d*] pyridazine (II) qui est préparée par chlorodéshydroxylation de la dione (I) avec l'oxychlorure de phosphore ([1]), la réduction catalytique sous pression d'hydrogène en présence de palladium provoque à la fois l'hydrogénation du cycle furannique et l'élimination du chlore du cycle pyridazinique pour former l'oxo-1 tétrahydro-1.2.5.7



furo-[3.4-*d*] pyridazine (VI). La déshalogénation catalytique par l'hydrogène à la pression ordinaire en présence de palladium de l'oxo-1 chloro-4 tétrahydro-1.2.5.7 furo-[3.4-*d*] pyridazine (V) conduit aussi au dérivé (VI).

L'hydrogénation catalytique des dérivés (I) et (II) ne constitue pas une synthèse univoque de l'hexahydrofuro-[3.4-*d*] pyridazine (III) et de la tétrahydro-furo-[3.4-*d*] pyridazine (VI); elle pourrait également conduire à la structure (VII) au lieu de (III) et aux structures (VIII), (IX) ou (X) au lieu de (VI). L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire des dérivés (III) et (VI) permet de lever l'ambiguïté et de penser que l'addition de l'hydrogène s'effectue sur les carbones 5 et 7. Ces spectres, en effet, ne présentent plus les signaux caractéristiques des protons α-furanniques se trouvant vers $8{,}30.10^{-6}$ dans la furo-[3.4-*d*] pyridazine et la dichloro-1.4 furo-[3.4-*d*] pyridazine ou vers $8{,}75.10^{-6}$ dans le dérivé (II) ([4]), mais des signaux de protons méthyléniques situés vers 5.10^{-6} dans les dérivés (III), (IV), (V) et (VI). D'autre part, les structures (VII), (VIII), (IX) et (X) possèdent dans leur cycle furannique des protons non équivalents : protons éthyléniques et méthyléniques en 5 ou 7, protons tertiaires en 4 *a* ou 7 *a*; ces protons doivent présenter vraisemblablement des déplacements chimiques distincts ainsi que des couplages analogues à ceux rencontrés dans les dihydro-2.3 furannes [([1]), ([3]), ([5])] : couplages vicinaux entre les protons 4 *a* et 5 dans (VII) et (VIII) ou 7 et 7 *a* dans (IX), couplages allyliques entre les protons 7 et 4 *a* dans (VII) et (VIII) ou 5 et 7 *a* dans (IX). Quant à la structure (X) où le cycle pyridazinique est saturé, elle ne peut être prise en considération, le dérivé (VI) ayant été également obtenu par déshalogénation catalytique de l'oxo-1 chloro-4 tétrahydro-1.2.5.7 furo-[3.4-*d*] pyridazine (V) :



Dioxo-1.4 *hexahydro*-1.2.3.4.5.7 *furo*-[3.4-*d*] *pyridazine* (III). — Elle est préparée par hydrogénation d'une solution de dione (I) dans l'acide acétique en présence de palladium à 10 % sur charbon à température et pression ordinaires; cristaux blancs, solubles dans l'éthanol et le diméthyl-

sulfoxyde, F 312°. Analyse : $C_6H_6N_2O_3$, calculé %, C 46,76; H 3,92; N 18,18; trouvé %, C 46,99; H 4,10; N 18,04. Spectre infrarouge (KBr) : une bande CO à 1665 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. (diméthylsulfoxyde) : un singulet à $4,98.10^{-6}$ (4 protons méthyléniques en 5 et 7).

Oxo-1 *chloro*-4 *tétrahydro*-1.2.5.7 *furo*-[3.4-*d*] *pyridazine* (V). — Elle est obtenue par chauffage 15 mn à reflux du dérivé (III) dans l'oxychlorure de phosphore ou par hydrolyse alcaline à 90° du dérivé (IV); cristaux blancs solubles dans l'éthanol et le chloroforme, sublimables à 200° sous 0,5 mm, F 199°. Analyse : $C_6H_5ClN_2O_2$, calculé %, C 41,75; H 2,92; N 16,23; Cl 20,54; trouvé %, C 41,94; H 2,63; N 16,02; Cl 20,52. Spectre infrarouge (KBr) : une bande CO à 1695 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : un doublet à $5,23.10^{-6}$ (4 protons en 5 et 7).

Dichloro-1.4 *dihydro*-5.7 *furo*-[3.4-*d*] *pyridazine* (IV). — Elle est obtenue par chauffage 1 h à reflux du dérivé (III) dans l'oxychlorure de phosphore; cristaux blancs, solubles dans l'éther et le chloroforme, sublimables à 110° sous 0,5 mm, F 95°. Analyse : $C_6H_4Cl_2N_2O$, calculé %, C 37,72; H 2,11; N 14,66; Cl 37,12; trouvé %, C 37,93; H 2,21; N 14,51; Cl 37,07. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : un singulet à $5,29.10^{-6}$ (4 protons en 5 et 7).

Oxo-1 *tétrahydro*-1.2.5.7 *furo*-[3.4-*d*] *pyridazine* (VI). — Elle est préparée par réduction à la température ordinaire sous 25 kg d'hydrogène en présence de palladium à 5 % sur charbon d'une solution méthanolique du dérivé (II) ainsi que par hydrogénation d'une solution éthanolique du dérivé (V) en présence de palladium à 10 % à la pression et à la température ordinaires; cristaux blancs, solubles dans l'eau et le chloroforme, sublimables à 150° sous 0,1 mm, F 197°. Analyse : $C_6H_6N_2O_2$, calculé %, C 52,17; H 4,38; N 20,28; O 23,17; trouvé %, C 52,17; H 4,30; N 20,39; O 23,31. Spectre infrarouge (KBr) : une bande CO à 1675 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. (diméthylsulfoxyde) : un singulet à $8,1.10^{-6}$ (proton pyridazinique en 4) et un doublet à $5,02.10^{-6}$ (4 protons méthyléniques en 5 et 7).

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) D. Gagnaire et E. Payo-Subiza, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2623.
(2) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 159.
(3) P. K. Korver, P. J. Van der Haak, H. Steinberg et Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 129.
(4) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, à paraître.
(5) P. Scribe, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 160.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'identification des composés cyclopropaniques à longue chaîne par chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de M. **Daniel Lefort**, présentée par M. Georges Champetier.

Parmi les constituants de certaines huiles végétales ([1]) ou de lipides bactériens [([2]), ([3]), ([4])], divers travaux ont mis en évidence, au cours des dernières années, la présence d'acides gras comportant un cycle propanique dans leur chaîne. Toutefois l'identification du motif cyclopropane reste toujours délicate car les bandes d'absorption en infrarouge et les signaux en R. M. N. sont d'intensité relativement faible et d'interprétation quelquefois délicate du fait de la présence d'autres groupements fonctionnels qui peuvent interférer; la chromatographie en phase gazeuse, de son côté, peut conduire à des résultats confus si l'on se trouve en présence de composés insaturés ou ramifiés et si les échantillons de structure définie font défaut; précisément dans un but analytique nous avons comparé des esters méthyliques d'acides gras comportant dans leur chaîne, soit un groupement méthyle, soit un cycle propanique, soit une double liaison :

Oléate de méthyle (octadecen-9 oate de méthyle-*cis*) préparé au laboratoire suivant les méthodes habituelles. Pureté (C. P. G.) ([5]) : supérieure à 99 %. Le spectre infrarouge ne montre pas de bande *trans*.

Méthyl-(9 *ou* 10) *octadécanoate de méthyle :* Ce produit a été préparé par réduction (nickel Raney) du trichloro-(9 ou 10), bromo-(9 ou 10) octadécanoate de méthyle obtenu lui-même par addition radicalaire de bromotrichlorométhane sur l'oléate de méthyle, et identification par spectres infrarouges, R. M. N. et C. P. G. ([6]).

Méthylène-9.10 *octadécanoate de méthyle cis et trans :* Ces deux composés ont été préparés à partir d'oléate et d'élaïdate de méthyle selon le procédé de Simmon et Smith [([7]), ([8])] puis purifiés par distillation et chromatographie sur colonne de silice imprégnée de nitrate d'argent. Les spectres infrarouges (solution CS_2) des deux isomères sont à peu près identiques et ne peuvent pas être utilisés pour différencier le dérivé *cis* du dérivé *trans*; ils montrent des bandes à 3 080, 3 000 et 1020 cm^{-1} qui sont caractéristiques du cyclopropane ([9]); toutefois la dernière fréquence (1020 cm^{-1}) peut avoir une double origine puisque la fonction ester méthylique montre une bande d'absorption à cette valeur mais d'intensité faible; par référence à un spectre d'ester méthylique d'acide gras saturé il est aisé malgré tout de voir la contribution du cyclopropane. Les spectres R. M. N. (solution CCl_4) permettent de différencier les deux isomères comme l'ont déjà signalé Wood et Reiser ([8]). Le dérivé *cis* montre un pic correspondant à trois hydrogènes à $0{,}6\text{-}0{,}8.10^{-6}$ (δ) (par rapport au T. M. S.) et un

doublet équivalent à un hydrogène à — 0,3.10^{-6}; pour le dérivé *trans* on observe seulement un doublet à 0,1-0,2.10^{-6} correspondant à quatre hydrogènes. L'intensité des signaux est relativement faible et la présence d'un composé cyclopropanique dans un mélange reste délicate à détecter par cette voie.

La chromatographie en phase gazeuse, par interprétation des caractéristiques d'élution sur phases stationnaires polaire (SDEG = succinate de diéthylène glycol) et non polaire (Apiezon L), pouvait à notre avis résoudre le problème. Les résultats, exprimés en longueur équivalente de chaîne (LEC) ([10]), sont rassemblés dans le tableau suivant :

	SDEG ([a]).		Apiezon L ([b]).	
	185°.	175°.	230°.	220°.
Méthylène-9.10 octadécanoate de méthyle *cis*	19,4	19,2	18,8	18,9
Méthylène-9.10 octadécanoate de méthyle *trans*	18,9	18,7	18,5	18,6
Méthyl-(9 ou 10) octadécanoate de méthyle	18,3	18,5	18,3	18,3
Oléate de méthyle	18,30	18,2	17,7	17,7

([a]) Colonne de 2 m; diamètre : 3 mm; SDEG 15 % sur chromosorb W 60-80.
([b]) Colonne de 1,5 m; diamètre 3 mm; Apiezon 10 % sur chromosorb W 60-80.

Si du point de vue réactivité chimique le cyclopropane présente certaines analogies avec une double liaison il pouvait sembler dangereux d'appliquer le raisonnement à la chromatographie en phase gazeuse; il est connu que l'oléate de méthyle est élué avant le stéarate de méthyle (LEC < 18) sur phase stationnaire non polaire et après (LEC > 18) sur phase stationnaire polaire et que la conformation de la double liaison (*cis* ou *trans*) a très peu d'influence; pour cette dernière raison nous avons considéré, dans nos comparaisons, seulement l'oléate de méthyle qui présente, dans les conditions où nous avons opéré, les mêmes caractéristiques d'élution que l'élaïdate de méthyle (isomère *trans*). Il est connu également que l'ester méhtylique d'un acide gras ramifié est élué avant le composé linéaire à même nombre d'atomes de carbone quelle que soit la phase stationnaire, ce qui est effectivement le cas pour le méthyl-(9 ou 10) octadécanoate de méthyle, dont l'acide comporte 19 atomes de carbone, et dont la LEC est inférieure à 19 aussi bien sur SDEG que sur Apiezon.

Dans ces conditions on peut faire deux observations sur le comportement chromatographique des méthylène-9.10 octadécanoate de méthyle *cis* et *trans* (dont l'acide est donc en C_{19}) :

— les deux stéréoisomères sont très nettement distingués, le dérivé *trans* étant élué avant le dérivé *cis* sur chacune des deux phases;

— on peut considérer que le cyclopropane se comporte comme un motif polaire puisque la LEC est plus grande sur phase stationnaire polaire que sur phase stationnaire non polaire; ce comportement est surtout marqué pour le dérivé *cis*, élué avant C_{19} sur Apiezon et après sur SDEG,

c'est-à-dire comme s'il s'agissait d'un composé éthylénique; pour le dérivé *trans*, bien que la LEC soit inférieure à C_{19} sur Apiezon et très légèrement inférieure ou égale à C_{19} sur polyester, la confusion avec un composé ramifié peut être évitée car précisément la LEC d'un produit cyclopropanique sur phase polaire est supérieure de 0,2 à 0,4 à celle observée sur phase non polaire, ce qui n'est pas le cas pour un produit ramifié. Pour accentuer cette différence on a intérêt d'ailleurs à opérer avec une colonne plus longue et un taux d'imprégnation de phase stationnaire polaire plus élevé.

Nous pensons donc que, dans la mesure où l'on opère avec soin et précision (en particulier pour la température et le débit de gaz vecteur) la chromatographie en phase gazeuse permet de repérer un acide gras à cycle propanique dans un mélange et d'en déterminer la stéréochimie avec certitude.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) T. Hilditch et P. Williams, *The chemical constitution of Natural Fats*, Chapman and Hall, Londres, 1964.

(2) J. Asselineau, *Les lipides bactériens*, Hermann, Paris, 1962, p. 100.

(3) A. Etemadi et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2640.

(4) M. Kates, *Advances in Lipid Chemistry*, Academic Press, 2, 1964, p. 17.

(5) C. P. G. : Chromatographie en phase gazeuse.

(6) D. Lefort et D. Blanchet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2353.

(7) H. Simmon et R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4256.

(8) R. Wood et R. Reiser, *J. Amer. Oil Chem.*, 42, 1965, p. 315.

(9) M. Horak, J. Smejkal et J. Farkas, *Coll. Czech. chem. Com.*, 28, 1963, p. 2280.

(10) La longueur équivalente de chaînes (LEC) est un nombre généralement non entier, qui établit une relation entre le volume de rétention du composé inconnu et ceux des esters méthyliques gras linéaires saturés et qui permet ainsi de récupérer l'ordre d'élution par rapport à ceux-ci [11].

(11) J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson et Cie, Paris, 1964, p. 143.

(Laboratoire de Lipochimie, C. N. R. S., rue H.-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Trialcoylgermylamines.* Note (*) de M. **Jacques Satgé** et Mlle **Monique Baudet**, présentée par M. Georges Champetier.

De nouvelles méthodes de synthèses des bi-(trialcoylgermyl)-amines et tri-(trialcoylgermyl)-amines sont décrites.

Le clivage des liaisons germanium-azote de ces germylamines par divers réactifs protoniques est étudié.

Une réactivité décroissante des trois types de trialcoylgermylamines, dans l'ordre $R_3Ge—NR'_2$, $(R_3Ge)_2NH$, $(R_3Ge)_3N$ est observée dans l'action des dérivés à activité protonique faible. Elle peut être attribuée à une stabilisation croissante des liaisons Ge—N par interaction $p\pi$-$d\pi$.

La stabilité croissante des silylamines $R_3SiNR'_2$, $(R_3Si)_2NH$ et $(R_3Si)_3N$ vis-à-vis des réactifs protoniques est attribuée à une stabilisation des liaisons Si—N par interaction $p\pi$-$d\pi$ entre le doublet libre de l'azote et les orbitales $3d$ vacantes du silicium. Cette interaction est d'autant plus forte que le nombre d'atomes de silicium liés à l'azote s'accroît (1).

Dans une Note précédente nous avions déjà observé l'extrême sensibilité des amines germaniées $R_3GeNR'_2$ aux réactifs protoniques (2). En vue d'une étude comparative de la stabilité et de la basicité des germylamines des trois types $R_3GeNR'_2$, $(R_3Ge)_2NH$ et $(R_3Ge)_3N$ nous avons mis au point de nouvelles méthodes de synthèses de ces dérivés.

Les bi-(trialcoylgermyl)-amines du type $(R_3Ge)_2NH$ sont obtenues généralement par ammonolyse des halogénures R_3GeX dans l'ammoniac liquide en présence de sodium [(3), (4)].

Nous avons préparé la bi-(triéthylgermyl)-amine $(Et_3Ge)_2NH$ par action du chlorure de triéthylgermanium sur l'amidure de lithium dans le T. H. F. bouillant,

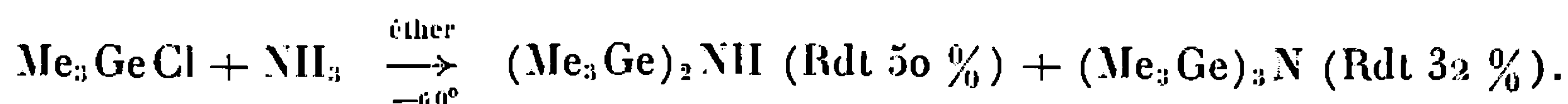


$$2\,Et_3GeCl + 2\,LiNH_2 \rightarrow (Et_3Ge)_2NH + NH_3 + 2\,LiCl.$$

Ce même dérivé peut être obtenu avec d'excellents rendements par ammonolyse de Et_3GeNMe_2 (2) dans l'ammoniac liquide en autoclave à 50°.

L'action d'un courant d'ammoniac sur Me_3GeNMe_2 dans l'éther à 0° conduit à la bi-(triméthylgermyl)-amine $(Me_3Ge)_2NH$ (Rdt 32 %) mais aussi à la formation de tri-(triméthylgermyl)-amine $(Me_3Ge)_3N$ (Rdt 28 %).

La formation simultanée de ces deux dérivés est également observée dans l'ammonolyse de Me_3GeCl en solution éthérée à — 60°.



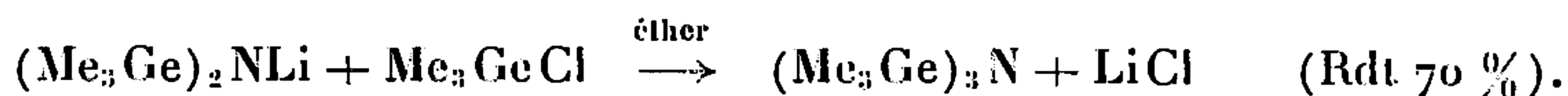
$$Me_3GeCl + NH_3 \xrightarrow[-60^\circ]{\text{éther}} (Me_3Ge)_2NH \text{ (Rdt 50 \%)} + (Me_3Ge)_3N \text{ (Rdt 32 \%)}.$$

D'autre part, la tri-(triméthylgermyl)-amine a pu être isolée par action du chlorure de triméthylgermanium sur le nitrure de lithium en milieu T. H. F. :



$$3\,Me_3GeCl + Li_3N \rightarrow (Me_3Ge)_3N + 3\,LiCl \text{ (Rdt 55 \%)}$$

ainsi que par action de Me_3GeCl sur le dérivé lithié de la bi-(triméthylgermyl)-amine.



$$(Me_3Ge)_2NLi + Me_3GeCl \xrightarrow{\text{éther}} (Me_3Ge)_3N + LiCl \qquad (\text{Rdt } 70\ \%).$$

Cette amine tertiaire du germanium a été identifiée au dérivé isolé par Ruidisch et Schmidt dans l'action de CH_3Li sur $[(CH_3)_2GeCl]_3N$ ([5]).

Son spectre R. M. N. présente un signal unique des protons $C\underline{H}_3$-Ge à $\delta = 0{,}3$ p.p.m. (réf. T. M. S.).

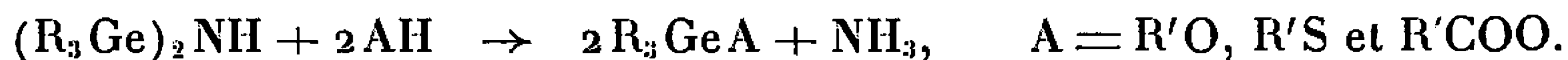
Il est intéressant de noter que l'ammonolyse de Et_3GeCl et de Et_3GeNMe_2 ainsi que l'action de Et_3GeCl sur Li_3N ou $(Et_3Ge)_2NLi$ ne conduisent pas à l'amine tertiaire $(Et_3Ge)_3N$ vraisemblablement à cause d'empêchements stériques. Cette hypothèse paraît très plausible car nous avons noté que dans l'ammonolyse des éthylchlorogermanes Et_2GeHCl et $EtGeH_2Cl$ la substitution de radicaux éthyle par l'hydrogène favorisait la formation de l'amine tertiaire trigermaniée, le diéthylchlorogermane conduisant à un mélange de $(Et_2GeH)_2NH$ et $(Et_2GeH)_3N$ et l'éthylchlorogermane à $(EtGeH_2)_3N$ uniquement ([6]). Cependant la bi-(triéthylgermyl)-phénylamine est accessible par condensation du dimagnésien de l'aniline sur Et_3GeCl,



$$C_6H_5N(MgBr)_2 + 2\,Et_3GeCl \rightarrow (Et_3Ge)_2NC_6H_5 + 2\,MgBrCl \qquad (\text{Rdt } 30\ \%).$$

Nous avons observé une forte sensibilité des amines $(R_3Ge)_2NH$ aux réactifs protoniques. Le spectre infrarouge de $(Et_3Ge)_2NH$ en cours d'hydrolyse montre la disparition rapide des bandes à 805 cm^{-1} (Ge—N—Ge); 1155 cm^{-1}; 3 380 cm^{-1} (N—H). On note parallèlement l'apparition de la bande Ge—O—Ge vers 855 cm^{-1}.

L'action des alcools, des thiols, des acides organiques sur les bi-(trialcoylgermyl)-amines est exothermique et conduit quantitativement aux alcoxy-, alcoylthio- et acyloxy-trialcoylgermanium,



$$(R_3Ge)_2NH + 2\,AH \rightarrow 2\,R_3GeA + NH_3, \qquad A = R'O,\ R'S \text{ et } R'COO.$$

L'action des diacides et des diphénols comme l'acide succinique et l'hydroquinone conduit quantitativement au succinate de triéthylgermanium et au bi-(trialcoylgermoxy)-1.4 benzène déjà obtenu par une autre voie ([7]),



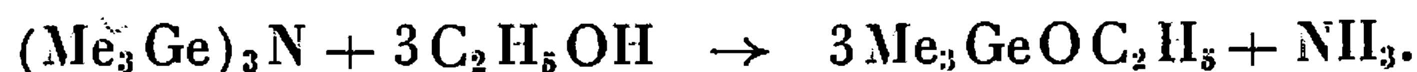
$$(Et_3Ge)_2NH + HO{-}C_6H_4{-}OH \rightarrow Et_3Ge{-}O{-}C_6H_4{-}O{-}GeEt_3 + NH_3.$$

A l'inverse de la tri-(triméthylsilyl)amine ([1]) la tri-(triméthylgermyl)-amine est très rapidement hydrolysée en milieu eau-T. H. F. homogène,



$$2\,(Me_3Ge)_3N + 3\,H_2O \rightarrow 3\,(Me_3Ge)_2O + 2\,NH_3.$$

L'alcoolyse en milieu benzénique est également quantitative,



$$(Me_3Ge)_3N + 3\,C_2H_5OH \rightarrow 3\,Me_3GeOC_2H_5 + NH_3.$$

Ces réactions montrent que les amines germaniées des trois types sont très sensibles aux réactifs protoniques actifs. Une différence de réactivité entre les amines $R_3GeNR'_2$ et $(R_3Ge)_2NH$ a été observée par Rijkens et coll. ([8]).

Seuls les dérivés du premier type réagissent avec le phénylacétylène. Cette différence de réactivité est attribuée par ces auteurs à une plus grande stabilisation des liaisons Ge—N par interaction $p\pi$-$d\pi$ dans les dérivés $(R_3Ge)_2NH$. Nous avons par contre observé que la diphénylphosphine qui réagit vers 170° sur Et_3GeNMe_2 ([2]) clive également $(Me_3Ge)_2NH$ et $(Me_3Ge)_3N$ vers 200°,



$$(Me_3Ge)_2NH \text{ ou } (Me_3Ge)_3N + \Phi_2PH \rightarrow Me_3GeP\Phi_2 + NH_3.$$

La réactivité comparée des trois types de triméthylgermylamines a été étudiée vis-à-vis de l'octylamine.

	Réactifs.	Température de clivage (°C).	Rdt en produit formé.	
Me_3GeNMe_2	n-$C_8H_{17}NH_2$	25-60	$(Me_3Ge)_2NC_8H_{17}$	82 %
$(Me_3Ge)_2NH$	»	50-100	»	66 »
$(Me_3Ge)_3N$	»	120-180	»	54 »

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

— les triméthylgermylamines semblent plus réactives que les trialcoylgermylamines à radical R plus lourd : l'octylamine réagit sur la bi-(tributylgermyl)-amine à 170° et seulement en présence de sulfate d'ammonium comme catalyseur ([8]);

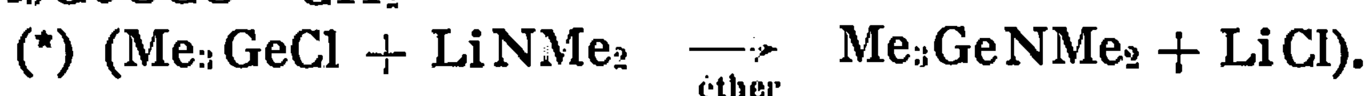
— la bi-(triméthylgermyl)-octylamine isolée dans les trois cas provient vraisemblablement de la condensation de la N-triméthylgermyloctylamine préalablement formée,



$$2\,Me_3GeNH—C_8H_{17} \rightarrow (Me_3Ge)_2NC_8H_{17} + C_8H_{17}NH_2;$$

— la stabilisation des liaisons Ge—N par interaction $p\pi$-$d\pi$ entre le doublet libre de l'azote et les orbitales $4\,d$ du germanium paraît augmenter quand on passe des amines $R_3GeNR'_2$ aux amines $(R_3Ge)_2NH$ et $(R_3Ge)_3N$ mais elle reste cependant assez faible et toujours beaucoup moins importante que dans les silylamines isologues ([1]).

	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	C. Calc.	C. Tr.	H. Calc.	H. Tr.	N. Calc.	N. Tr.
Me_3GeNMe_2 (*)	$103/_{760}$	1,424 6	37,12	37,31	9,35	9,32	8,66	8,73
$(Me_3Ge)_3N$ (5)	$103/_{13}$	1,478 8	29,44	29,49	7,41	7,51	3,81	4,00
$(Et_3Ge)_2N—C_6H_5$ ...	$120/_{0,2}$	1,529 0	52,64	52,81	8,53	8,56	3,41	3,59
$(Me_3Ge)_2N—C_8N_{17}$ ..	$147/_{13}$	1,460 4	46,37	46,11	9,73	9,67	3,86	3,83
$Me_3GeP(C_6H_5)_2$ (**) ..	$185\text{-}187/_{12}$	1,608 9	59,48	59,10	6,32	6,36	—	—
$Et_3GeOCO—CH_2$ | ... $Et_3GeOCO—CH_2$	$130\text{-}131/_{0,25}$	1,467 9	44,11	44,28	7,87	7,84	—	



(*) ($Me_3GeCl + LiNMe_2 \xrightarrow[\text{éther}]{} Me_3GeNMe_2 + LiCl$).



(**) $Me_3GeP\Phi_2$: P : Calc. 10,23; Tr. 10,62.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) C. Eaborn, *Organosilicon compounds*, Butterworth's Scientific Publications, London, 1960.

(2) J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4733.

(3) C. A. Kraus et E. A. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1635.

(4) F. Rijkens et G. J. M. Van der Kerk, *Organogermanium chemistry*, T. N. O., Utrecht, 1964.

(5) I. Ruidisch et M. Schmidt, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 229.

(6) M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(7) M. Lesbre et J. Satgé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4051.

(8) F. Rijkens, M. J. Jansen, G. J. M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1965, p. 1597.

(*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences,*
118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'intervention de* radicaux libres *au cours de la synthèse des dérivés pyroniques par condensation thermique.* Note (*)
de MM. **Berdj Kirkiacharian**, **Marius Ptak**, **René Santus** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Roger Heim.

Les auteurs ont pu mettre en évidence des corrélations entre l'aptitude des esters maloniques à former des radicaux libres et leur réactivité vis-à-vis des phénols au cours de la condensation thermique non catalysée. Ils envisagent le rôle éventuel de tels radicaux dans le mécanisme de cette réaction.

La méthode dite des condensations thermiques non catalysées a dès maintenant rendu possible la synthèse d'un grand nombre de molécules hétérocycliques par simple chauffage d'un ester malonique ou β-cétonique avec un dérivé phénolique ou cétonique. Cependant le mécanisme de cette réaction n'a été que très peu étudié jusqu'ici. D'après nos conceptions actuelles, l'opération s'effectuerait au moins en trois étapes successives :

a. une transestérification qui a été mise en évidence à propos de la synthèse d'une hydroxy-4 coumarine (1) et de chromones (2);

b. une transposition thermique (2);

c. une cyclodéshydratation observée au cours de l'obtention de plusieurs chromones et flavones (2).

En vue d'acquérir des informations sur la nature des formes réactives responsables de l'apparition de ces divers intermédiaires, nous avons eu recours à la résonance paramagnétique électronique dans l'espoir, tout d'abord, de déceler, puis plus tard de localiser les radicaux libres susceptibles éventuellement de se former au cours du chauffage des molécules en présence (3).

Parmi les phénols, nous avons choisi deux des plus réactifs, à savoir l'*o*-méthylrésorcine, et l'éther diméthylé de la phloroglucine, qui permettent habituellement l'élaboration d'édifices hétérocycliques en un temps très court, à une température relativement peu élevée et avec de bons rendements. Aucun signal valable n'a cependant pu être mis en évidence au cours du chauffage de ces phénols dans l'appareil de mesure, jusqu'à une température légèrement inférieure à celle de leur ébullition, par suite de leur oxydation extrêmement rapide.

Des résultats plus intéressants ont été obtenus grâce à l'examen de quelques esters maloniques et β-cétoniques. Il a pu être noté à cette occasion que les malonates C disubstitués, impropres à la synthèse hétérocyclique par condensation thermique, sont incapables également de donner naissance à des radicaux libres. Tout au plus avons-nous pu observer au cours de leur chauffage au voisinage de leur température d'ébullition un signal persistant et augmentant avec le retour à la température ambiante

conformément à la loi de Curie. Un tel signal est le signe d'une décomposition pyrolytique partielle de l'ester malonique au cours de son traitement thermique.

Les divers malonates C monosubstitués par contre, qui donnent de bons résultats en condensation thermique, permettent la mise en évidence au cours de leur chauffage progressif dans la cavité résonnante, d'un signal dans la région de $g \simeq 2$. Ces signaux sont d'une intensité relativement faible, présentant pour certains une structure mal résolue. Les radicaux qui sont à leur origine ne se forment et ne sont stables qu'à une température donnée, variable avec la structure du malonate envisagé. Après retour à la température ambiante, ils ne sont plus décelables. Il a été possible par ailleurs, en trempant brusquement à 77°K les échantillons chauffés à la température d'apparition des radicaux, de stabiliser les espèces transitoires ainsi formées.

Ces expériences nous ont permis en outre de noter dans quelques cas des corrélations tout à fait remarquables entre la température d'apparition des signaux et la température minimale nécessaire à l'élaboration de l'hétérocycle ([4]). Ainsi le phénylthiomalonate d'éthyle commence à réagir sur l'éther monométhylé de la résorcine à partir de 155°C, température qui est également celle de l'apparition du signal R. P. E. dans ce cas (à $\pm$ 10° près). Le benzylmalonate nécessite un chauffage à 210°C en vue de sa transformation en benzyl-3 hydroxy-4 méthoxy-7 coumarine, et là encore, le début de la synthèse hétérocyclique coïncide à $\pm$ 10° près avec la formation du radical libre. Les recherches actuellement en cours ont pour but de généraliser ces données et aussi d'améliorer la résolution grâce à une étude systématique de la dilution et au choix d'un solvant inerte de viscosité faible, susceptible éventuellement d'aboutir à la structure hyperfine.

Les résultats jusqu'ici obtenus figurent dans le tableau I qui illustre d'une façon évidente les relations entre la possibilité qu'ont les malonates de former des radicaux thermiques et leur aptitude à la synthèse hétérocyclique.

Partant de ces données, nous avons essayé de vérifier si l'irradiation ultraviolette ou l'action des peroxydes peut induire une radicalisation analogue à celle que produit le chauffage. Les recherches dans ce sens n'ont pas encore abouti à des résultats définitifs, mais dès maintenant nous pouvons affirmer qu'il existe des différences notables entre les divers modes d'activation des esters maloniques ou β-cétoniques. Les intermédiaires réactifs qui apparaissent au cours d'un traitement thermique ne sont apparemment pas les mêmes que ceux résultant de l'apport d'une autre forme d'énergie (photochimique, etc.). Le caractère particulier de la méthode des condensations thermiques non catalysées, comparativement aux réactions catalysées du type Pechmann, Simonis, etc., s'expliquent

TABLEAU I.

Composé.	Température de la mesure ±10°C (°C).	Résultats R. P. E.	Obtention d'hétéro-cycles.
Phénylthiomalonate d'éthyle (I).....	155	+	+
Benzylmalonate d'éthyle (II)........	210	+	+
Phénylmalonate d'éthyle (III)......	160	+	+
Dibenzylmalonate d'éthyle (IV).....	> 210	Signal résiduel augmentant quand la température décroit	—
Éthylphénylmalonate d'éthyle (V)...	> 210	Id., *cf.* (IV)	—
Chloromalonate d'éthyle (VI).......	200	+	+
Bromomalonate d'éthyle (VII)......	180	+	+
Malonate d'isopropylidène (acide de Meldrum) (VIII).................	Décomposition vers 120	Signal persistant dû à la décomposition	—
Benzoylacétate d'éthyle (IX).......	150	+	+
Phénoxymalonate d'éthyle (X)......	190	+	+
Naphtylmalonate d'éthyle (XI).....	200	+	+

Le signe + indique que le signal apparaît à la température indiquée, qu'il disparaît par refroidissement, et qu'il permet la synthèse hétérocyclique.

en partie grâce à de tels faits. Les travaux actuellement en cours doivent nous permettre d'apporter des précisions complémentaires en ce qui concerne la structure et le comportement des radicaux thermiques ayant fait l'objet de la présente Note.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) C. BEAUDET, F. HÉNAUX et A. VILLE, *Colloques du C. N. R. S. sur les hétérocycles oxygénés*, Lyon, 1955, p. 123.

(2) D. MOLHO et J. AKNIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1645.

(3) L'appareil utilisé dans ce but est un spectromètre Varian V 4502-02, équipé d'un dispositif à température variable.

(4) B. KIRKIACHARIAN, *Thèse Doctoral ès sciences*, Paris, 1966 (à paraître).

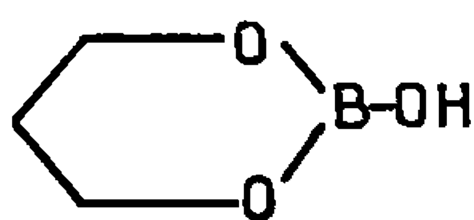
(*Laboratoires de Chimie et de Biophysique du Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques esters de l'acide borique, de propanediols-1.3 et d'alcanolamines.* Note (*) de Mlle **Suzanne Le Reste** et M. **Loïc Sparfel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

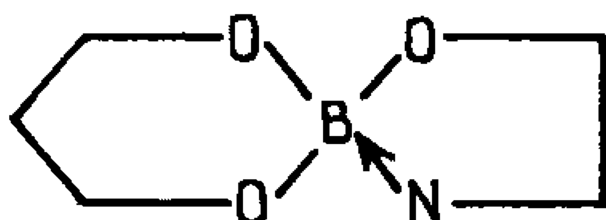
Les esters mixtes de l'acide borique, de propanediols-1.3 et de diverses alcanolamines ont été préparés en vue de leur intérêt pharmacologique éventuel. La facilité d'obtention et la stabilité sont rapportées à la configuration stérique des structures obtenues et à la polarité des liaisons de l'atome de bore.

L'introduction du bore dans une structure moléculaire d'intérêt thérapeutique éventuel n'a guère été envisagée que depuis quelques années. Yale, Bergeim, Sowinski, Bernstein et Fried (1) ont étudié les propriétés diurétiques d'hétérocycles borés; Caujolle et coll. (2) ont mis en évidence les propriétés tranquillisantes du Clarmil et souligné la synergie des acides arylboroniques et des barbituriques [*voir* aussi (3) et (4)]. Enfin, l'affinité particulière du bore pour le système nerveux central a été l'une des bases théoriques, largement confirmée par l'expérience, des recherches poursuivies pour établir une thérapeutique anticancéreuse par irradiation des tumeurs cérébrales par des neutrons lents (5).

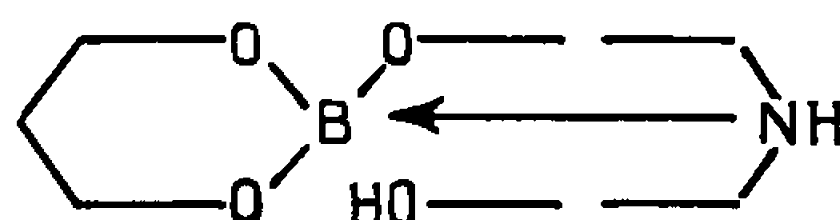
Par ailleurs certains esters des β-glycols sont également doués de propriétés pharmacodynamiques intéressant le système nerveux central. La plupart de ces glycols peuvent donner des esters boriques, cependant en général facilement hydrolysables. Les plus stables sont les monodiolborates ou hydroxy-2 dioxa-1.3 borinanes (I).



(I)



(II)



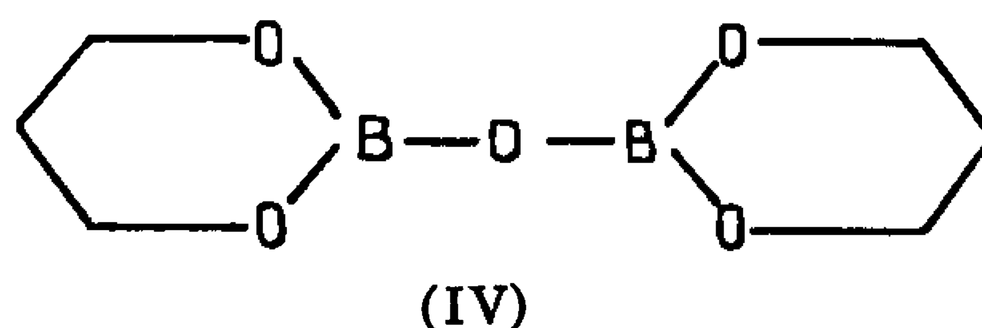
(III)

Nous avons étudié la préparation et la stabilité de tels composés (I) et nous avons cherché à augmenter leur résistance à l'hydrolyse en les estérifiant par des aminoalcools, de façon à obtenir les structures (II) et (III). Il s'agit là de spiranes dont la configuration se retrouve également dans toute une série de médicaments du système nerveux. Les esters boriques d'aminoalcools sont d'autre part connus comme relativement stables à l'hydrolyse, par suite de la coordination possible entre l'atome d'azote et l'atome de bore.

Pour déterminer le rôle des influences stériques et polaires dans ces diverses structures nous avons utilisé les diols et alcanolamines ci-après.

Diols.	*Alcanolamines.*
Néopentylglycol (NPG)	Monoéthanolamine (EA)
Triméthyl-2.2.4 pentanediol-1.3 (TMPD)	Monoisopropanolamine (IPA)
Éthyl-2 hexanediol-1.3 (EH)	Monométhyléthanolamine (MEA)
Hexylèneglycol (HG)	Monophényléthanolamine (PhEA)
	Diméthyléthanolamine (DMEA)
	N. acétyléthanolamine (AcEA)
	Aziridine éthanolamine (AzEA)
	Diéthanolamine (DEA)
	Diisopropanolamine (DIPA)

Seul, HG donne un produit pur et stable quand on cherche à préparer les esters par hydrolyse des anhydrides (IV). Ceux-ci sont par contre obtenus facilement par entraînement azéotropique de l'eau à partir du mélange équimoléculaire diol + acide borique dans le xylène. Tous les anhydrides des autres diols essayés donnent par hydrolyse des mélanges d'acide borique, de diols, et le cas échéant de divers autres esters instables.



(IV)

Nous avons ensuite essayé l'action directe des alcanolamines sur les anhydrides (IV) (1 mole/1 B) à la température ambiante pour mieux saisir les différences de comportement (*cf.* tableau). Parallèlement nous avons tenté de préparer les esters mixtes (II) et (III) par entraînement azéotropique de l'eau à partir du mélange équimoléculaire diol + acide borique + alcanolamine dans le xylène ou le benzène (on a tenu compte de l'entraînement possible de certaines alcanolamines). Le taux de coordination de l'azote à l'atome de bore a été suivi par les courbes de neutralisation (directe et en retour) des esters complexes obtenus. Par ailleurs, ceux correspondant à la monoéthanolamine ont été dissous dans l'eau à divers pH; par retour en milieu neutre puis alcalin on a cherché (sans succès) à séparer l'amine par entraînement à la vapeur. Donc les esters complexes correspondants sont stables dans toute la gamme de pH étudiée ou, s'ils

Action des alcanolamines sur les anhydrides (IV) (24 h à température ambiante).

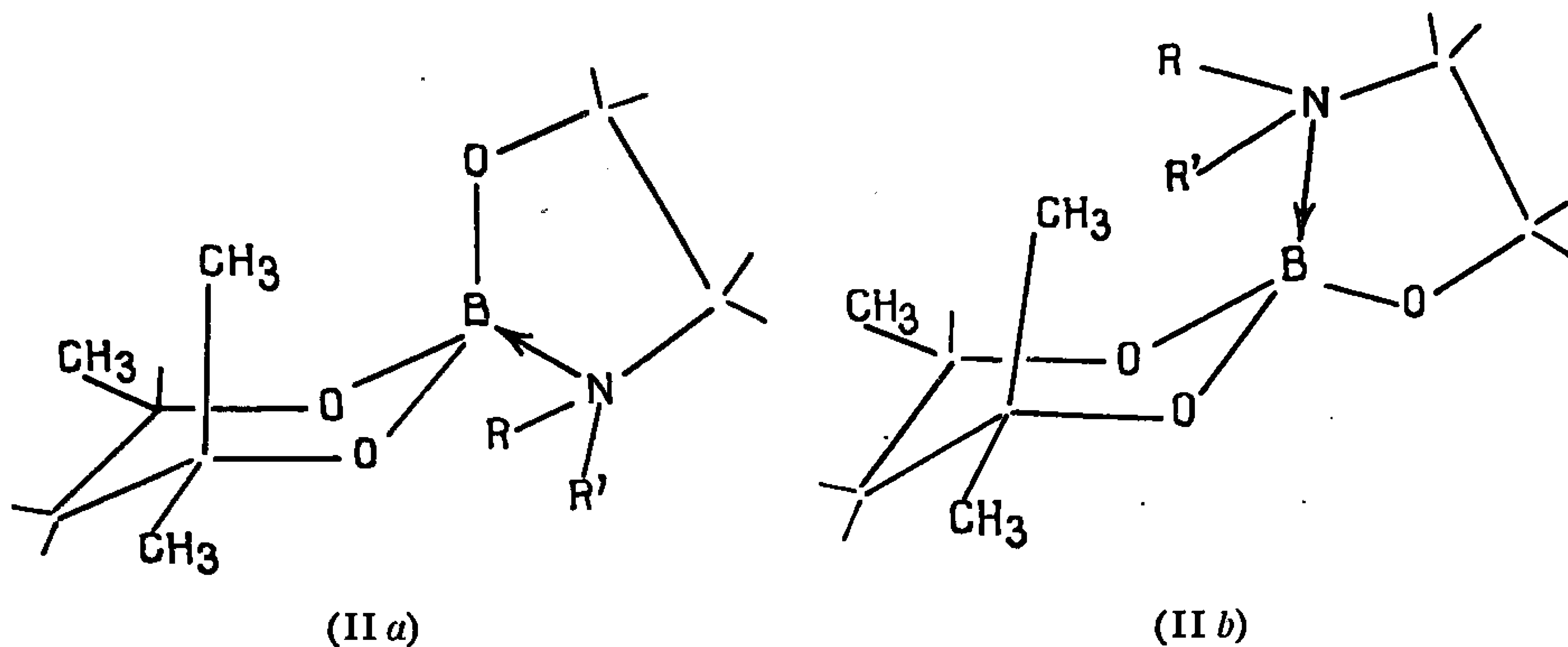
EA........	Esters complexes (II) facilement sur tous les anhydrides étudiés
MEA.......	Esters complexes (II), NPG > TMPD, EH ≫ HG
AcEA......	Action faible avec NPG, ≃ o avec les autres.
DMEA.....	Action très faible sur NPG, ≃ o sur les autres.
PhEA......	Action ≃ o.
AzEA......	Action énergique sur NPG, moins sur TMPD et EH, ≃ o sur HG.
IPA.......	Sensiblement comme EA, mais moins énergique avec HG.
DEA.......	Réagit avec tous, mais produit vitreux dur.
DIPA......	Réagit avec tous, mais TMPD ≃ NPG > HG.

s'hydrolysent plus ou moins en milieu acide, il s'agit d'une réaction réversible qui se déplace en sens inverse lorsqu'on revient en milieu neutre ou alcalin. Un exposé plus détaillé des conditions et résultats expérimentaux sera publié ultérieurement dans *Chimie thérapeutique*.

Les résultats d'ensemble obtenus permettent de dégager les interprétations suivantes :

Les hydroxy-2 dioxa-1.3 borinanes (I) présentent une configuration chaise avec le bore trigonal sp^2 et les trois oxygènes coplanaires. Cette structure se retrouve dans les anhydrides.

Du point de vue stérique, la stabilité maximale est atteinte toutes choses égales lorsque le plus grand nombre possible des substituants sont en position équatoriale. Par exemple dans l'ester et l'anhydride dérivés de HG, un seul groupe méthyl doit être axial et dans ceux correspondant à EH et TMPD les groupes propyl et isopropyl doivent être équatoriaux dans la configuration la plus stable. Lorsqu'on hydrolyse ou lorsqu'on fait agir une alcanolamine sur l'anhydride, le bore devient tétragonal (sp^3) et par suite soit deux hydroxyles soit une liaison B—O et une liaison B → N, soit deux liaisons B — O apparaissent en positions nouvelles équatoriale et axiale. D'où peuvent résulter des interactions avec les groupes alkyl présents sur les carbones 4 ou (et) 6; ceci peut être à l'origine d'une certaine instabilité. Ainsi dans les dérivés de HG, de structure générale (II), on peut avoir l'une des configurations (II *a*) ou (II *b*).

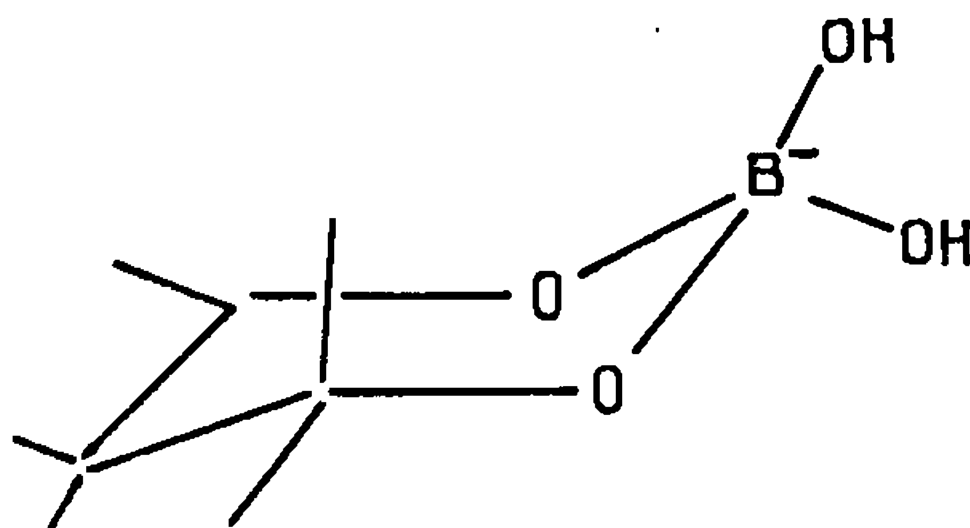


(II *a*)   (II *b*)

On voit que (II *a*) présente des interactions stériques à peu près indépendantes de R et R′ alors que dans (II *b*) R ou R′ vient interférer sur le CH_3 axial. Les esters mixtes dérivés des monoéthanolamines doivent donc présenter une structure telle que (II *b*) qui explique l'ordre des réactivités observées et ces spiranes doivent être plus stables (du point de vue stérique) pour NPG, EH et TMPD que pour HG.

Cependant, si ce facteur seul devait être pris en considération, on devrait donc trouver de même que l'hydrolyse des anhydrides donne des ions (V)

moins stables pour HG, plus stables pour les trois autres diols et surtout NPG. En réalité, interviennent en plus les électronégativités relatives des atomes d'oxygène dans les liaisons B—O—C et B—O—B : la fonction ester d'alcool primaire s'hydrolyse de préférence à la fonction anhydride, et celle-ci avant les fonctions ester d'alcool secondaire et (ou) tertiaire.



(V)

L'action des diéthanolamines et diisopropanolamines peut se comprendre en admettant la formation de polymères par association de dipôles formés dès la température ambiante concuremment aux structures coordinées plus facilement atteintes pour les diols primaires que pour les secondaires et tertiaires, plus aisément avec la DIPA qu'avec la DEA; ce sont celles obtenues par synthèse directe.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) H. L. Yale, F. H. Bergeim, F. A. Sowinski, J. Bernstein et J. Fried, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 688.
(2) F. Caujolle et P. Gayrel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1374; F. Caujolle, Y. Gout-Tarbouriech et R. Gout, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 751.
(3) P. de Boislambert et G. de Wanger *Arch. Hosp.*, (Paris), 32, 1960, p. 106.
(4) C. Trabucchi et G. F. Zuanazzi, *Gazz. Med. Ital.*, 119, 1960, p. 223.
(5) H. A. Soloway, in *Progress in Boron Chemistry*, Ed. H. Steinberg et A. L. Mc Closkey, Pergamon Press, I, 1964, p. 203-234.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention de chloro-3 pipéridines par cyclisation radicalaire de N-chloroamines δ-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Surzur** et **Paul Tordo**, transmise par M. Pierre Desnuelle.

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de composés éthyléniques susceptibles de conduire, par l'intermédiaire de radicaux libres carbonés ω-éthyléniques, à des cycles carbonés, par addition homolytique intramoléculaire ([1]). De telles réactions ne semblent pas avoir été appliquées systématiquement à l'obtention d'hétérocycles, à partir de radicaux libres hétéroatomiques ω-éthyléniques. En particulier, il n'existe à notre connaissance aucun exemple d'obtention d'hétérocycles azotés par cette voie.

Or, il a été montré récemment que les N-chloroamines pouvaient s'additionner sur les oléfines, soit en milieu neutre en présence de systèmes oxydo-réducteurs ([2]), soit en milieu acide ([3]), pour conduire, homolytiquement, à des β-chloroamines. Il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement de N-chloroamines ω-éthyléniques dans ces conditions expérimentales.

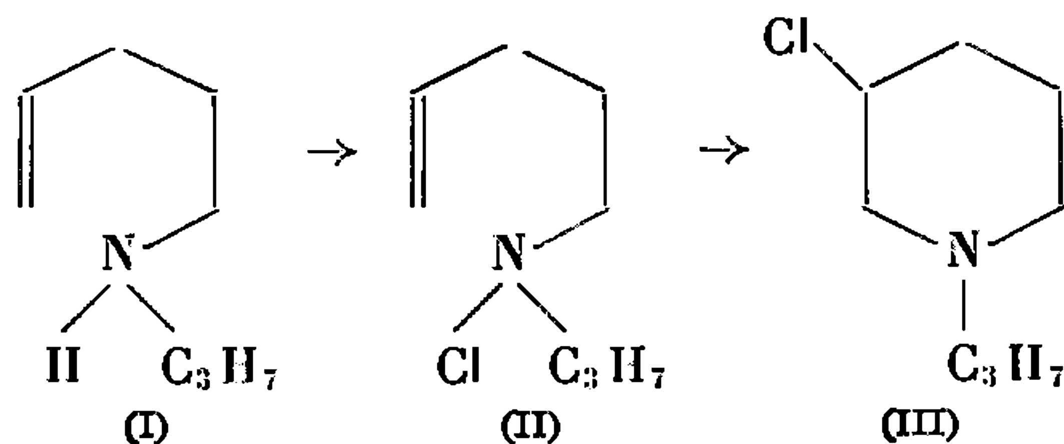
Le bromo-1 pentène-4 (1 mole) à reflux pendant 80 h avec un excès (10 moles) de *n*-propylamine conduit à la propyl-pentène-4 yle amine (I) (75 %), É 156-157°. Traitée pendant 1,5 h par l'hypochlorite de sodium 1,6M dans le chlorure de méthylène ([4]), l'amine (I) est transformée en N-chloroamine (II) distillable à température inférieure à 70° (75 %) $É_5$ 43°; $n_D^{22,5}$ 1,4454; λ_{max}^{hexane} 275 mμ ($\varepsilon = 348$).

A une solution maintenue en atmosphère d'azote et refroidie à 0° de 10 g de N-chloroamine (II) dans 75 ml de méthanol contenant 8 g de Fe_2Cl_3 6 H_2O, on ajoute en 1 h, une solution de 17 g de Fe, SO_4 7 H_2O dans 75 ml de méthanol.

Après traitement, on obtient par distillation rapide un mélange (20 %), qui est formé de trois constituants principaux, en proportions équivalentes. Deux de ces constituants ont été identifiés avec certitude par chromatographie préparative : il s'agit de l'amine de départ (I) et d'un produit (III) dont les temps de rétention et le spectre infrarouge sont identiques à ceux d'un échantillon de chloro-3 N-propylpipéridine (III), $É_7$ 55-56°; n_D^{23} 1,4651 préparée en deux étapes à partir d'hydroxy-3 pipéridine.

A une solution, maintenue en atmosphère d'azote, d'acide sulfurique 4 M dans l'acide acétique (125 ml), contenant 0,3 g de $FeSO_4$, 7 H_2O on ajoute en une heure, 12 g de N-chloroamine (II) en maintenant la température aux environs de 30°C. Après agitation encore une nuit, alcalinisation et extraction on obtient après distillation et suivant les conditions de l'alcalinisation, soit la chloro-3 N-propylpipéridine (III) soit un mélange de (III)

et d'hydroxy-3 N-propylpipéridine (35 %), contenant des traces d'amine (I) et de chloroacétate formé par réaction ionique [2].



Cette réaction semble compléter utilement la réaction d'Hofmann-Löffler-Freytag qui à partir de N-chloroamines saturées, conduit de préférence à des cycles pyrrolidiniques non fonctionnalisés, par réaction de transfert homolytique suivie de cyclisation ionique.

D'un point de vue plus général, il est intéressant de noter qu'on obtient ainsi des cycles portant un groupement fonctionnel en β de l'atome intervenant directement dans la cyclisation, alors que dans d'autres cas, par exemple lors de la cyclisation radicalaire de nitriles α-bromés ε-éthyléniques [6] on obtient uniquement les nitriles cycliques non bromés.

Nous tentons actuellement d'améliorer les rendements en produits de cyclisation et étudions la possibilité de généralisation de cette réaction à d'autres N-chloroamines éthyléniques.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) M. Julia, J.-M. Surzur, L. Katz, F. Le Goffic et C. James, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1106.

(2) F. Minisci et R. Galli, *Chim. e ind.* (Milano), 46, 1964, p. 546.

(3) R. S. Neale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5340.

(4) J. F. Kerwin, M. E. Wolf, F. F. Owings, B. B. Lewis, B. Blank, A. Magnai, M. S. Kharasch et V. G. Eorgian, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3628.

(5) E. G. Brain, F. P. Doyle et M. D. Mehta, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 633.

(6) M. Julia et P. Dostert, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2872.

(*Département de Chimie organique, Faculté des Sciences, Section Saint-Jérôme, Traverse de la Barasse, Marseille,* 13e. *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Acides mycobactériques, nouveaux acides isolés des lipides des Mycobactéries* [1]. Note (*) de M. Jean-Claude Prome, Mme Cécile Asselineau et M. Jean Asselineau, présentée par M. Georges Champetier.

Les acides mycobactériques, acides aliphatiques d'un poids moléculaire voisin de 600, ont été trouvés dans les lipides de trois espèces différentes de Mycobactéries dont ils sont vraisemblablement les constituants habituels.

Les lipides de Mycobactéries renferment, à côté d'acides saturés et insaturés à chaîne normale, des acides gras spécifiques à chaîne ramifiée, tels que les acides tuberculostéarique, phtiénoïques, mycocérosiques et mycoliques [2]. Des acides en C_{60} (approximativement) ont été isolés à partir de deux souches humaines de *M. tuberculosis* [3], et à partir de *M. smegmatis* [4], ainsi qu'un cétoacide en C_{40} à partir du B. C. G. [5].

Nous montrons ici qu'il existe toute une série d'acides dont les principaux représentants possèdent 40 à 47 atomes de carbone; ces acides, pour lesquels le nom général d'*acides mycobactériques* est proposé, sont probablement largement répandus chez les Mycobactéries, puisque nous avons pu en isoler à partir de deux souches humaines de *M. tuberculosis*, à partir de la souche bovine atténuée B. C. G., et d'une souche de Mycobactérie saprophyte (*M. phlei*). Comme dans le cas des acides mycoliques, on observe, selon leur origine, d'importantes variations de leur constitution.

La composition centésimale du mélange d'acides mycobactériques (provenant d'une souche donnée) et le titrage permettent d'attribuer à ces acides un poids moléculaire moyen voisin de 600. L'absence de fractions légères a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse des esters. La spectrométrie de masse permet de déterminer le poids moléculaire des constituants principaux, de formule générale $C_nH_{2n-4}O_2$ ou $C_nH_{2n-6}O_3$ (acides cétomycobactériques ou mycobactéroniques). Les spectres de R. M. N., infrarouge et ultraviolet ont été utilisés pour détecter les fonctions portées par les principaux acides mycobactériques. La chromatographie sur couche mince de gel de silice (imprégné ou non de nitrate d'argent) a permis de comparer entre eux les acides d'origines différentes, et de mettre en évidence certains constituants mineurs. Les premiers résultats concernant l'étude des acides mycobactériques isolés de quatre souches différentes sont résumés dans le tableau.

Bien que, comme dans le cas des acides mycoliques, nous ne soyons pas actuellement en mesure d'attribuer une formule complète aux acides mycobactériques, il est dès maintenant évident qu'il existe un parallélisme entre la constitution de ces deux groupes d'acides, en rapport avec leur origine. C'est ainsi qu'une fonction cétone est présente dans le principal

Principales caractéristiques des fractions globales d'acides mycobactériques.

	M. tuberculosis			*M. phlei.*
	var. *hominis.*		var. *bovis*	
	Souche *Test.*	Souche *Canetti.*	B. C. G.	
Acides libres : P. M. moyen (titrage)................	–	620, 640	650	610
Esters méthyliques : $[\alpha]_D^{20}$ (CHCl$_3$)..........	—4°,4	—4°,0	+1°,1	—4°,7
Composition centésimale :				
Trouvé C %......	81,70, 81,74	81,93, 81,53	80,12, 80,05	81,74, 81,71, 81,70
Trouvé H ».....	13,22, 13,17	13,26, 13,17	12,94, 12,60	13,07, 12,94, 12,91
Trouvé OCH$_3$ ».....		5,51	4,15	4,87 4,54
Calculé pour	$C_{43}H_{82}O_2$		$C_{43}H_{80}O_3$	$C_{43}H_{82}O_2$
Calculé pour C %.....	81,83		80,05	81,83
Calculé pour H ».....	13,09		12,50	13,09
Calculé pour OCH$_3$ ».....	4,91		4,81	4,91
Principaux constituants mis en évidence par spectrométrie de masse...........	$C_{42}H_{80}O_2$ + 1 à 6 CH_2	$C_{42}H_{80}O_2$ + 1 à 6 CH_2	$C_{43}H_{80}O_3$ + 1 à 5 CH_2	$C_{40}H_{76}O_2$ + 1 à 8 CH_2
Remarques découlant de l'examen des spectres infra rouges et R.M.N., et des chromatographies en couches minces.	Prépondérance des esters en C_{42}, C_{43}, C_{44} Prépondérance d'acides à cycles propaniques	Prépondérance des esters en C_{42}, C_{43}, C_{44}, C_{46} Présence d'acides méthoxylés	Prépondérance de l'ester en C_{43} Acides céto-mycobactériques presque exclusivement.	Prépondérance des esters en C_{42}, C_{43}, C_{44} Isolement d'acide $[\alpha]_D$—20° Prépondérance d'acides insaturés.

acide mycolique isolé de B. C. G., aussi bien que dans la presque totalité des acides mycobactériques de cette souche; la présence de cyclopropane et d'insaturation et leur abondance relative dans les acides isolés de souches humaines et dans ceux qui proviennent de *M. phlei* se retrouvent dans les deux familles d'acides.

Les quatre souches de Mycobactéries étudiées contiennent des acides mycobactériques à nombres pairs ou impairs d'atomes de carbone. Il était donc probable, compte tenu des processus biochimiques connus, qu'il ne s'agissait pas (dans une souche donnée), d'une seule famille d'homologues. Nous avons vérifié sur les acides mycobactériques de souche *phlei* qu'il s'agit en fait de plusieurs groupes d'acides homologues. Ces différents groupes ont été séparés (à l'état d'esters) sur couche mince de gel de silice, à l'échelle préparative; la spectrométrie de masse des différents produits isolés montre qu'ils ont été séparés en deux groupes d'acides à nombres impairs d'atomes de carbone, et un groupe à nombre pair d'atomes de carbone. Nous avons ainsi isolé, en faible quantité, un acide $C_{41}H_{78}O_2$ (contenant un peu d'homologue en C_{43}), $[\alpha]_D - 20^o$ (éther, $c = 1$), dont l'ester méthylique fond à 47-49°. Cet acide, que nous avons également isolé de la souche *Canetti*, ne correspond à aucun constituant déjà décrit des lipides bactériens. D'après nos premiers résultats, il s'agit probablement d'un acide possédant un groupement cyclopropane en position 2.3.

Lors de l'isolement de l'acide mycobactérique $[\alpha]_D - 20^o$ à partir des lipides de la souche *phlei*, nous avons décelé la présence des acides mycocérosiques, qui n'avaient été signalés jusqu'ici que chez *M. tuberculosis* et *M. kansasii*. La même observation a été faite indépendamment par Yano et Kusunose ([6]). La souche saprophyte *M. phlei* contient de faibles quantités des acides homologues C_{29}-, C_{32}-, et C_{35}-mycocérosiques (respectivement tri-, tétra- et penta- ramifié) identifiés par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse selon ([7]). L'acide C_{35}-mycocérosique n'avait pas encore été signalé jusqu'à présent. Nous avons vérifié (par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse) qu'il se trouve également dans les lipides de la souche *Test*, à côté des homologues en C_{29} et C_{32}.

La séparation de l'acide C_{35}-mycocérosique et de l'acide mycobactérique $[\alpha]_D - 20^o$, isolés de la souche *phlei*, s'est révélée très laborieuse. La présence, dans d'autres souches, d'un acide mycobactérique fortement lévogyre, identique ou analogue à l'acide $[\alpha]_D - 20^o$, expliquerait les écarts assez importants des valeurs mentionnées dans la littérature pour les pouvoirs rotatoires des acides mycocérosiques isolés de souches différentes de *M. tuberculosis*.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

([1]) 8e Communication sur la Chimie des microorganismes; 7e Comm., *voir* M.-A. Laneelle, *Comptes rendus*, (à paraître).

(2) J. ASSELINEAU, *Les lipides bactériens*, Hermann, Paris, 1962.
(3) J. ASSELINEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1954, p. 108.
(4) J. KREMBEL et A. H. ETEMADI, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 113.
(5) P. BENNET et J. ASSELINEAU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 1379.
(6) I. YANO et M. KUSUNOSE, Communication personnelle.
(7) C. ASSELINEAU, J. ASSELINEAU, R. RYHAGE, S. STÄLLBERG-STENHAGEN et E. STENHAGEN, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 822.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences,
Université de Toulouse,
84, Grande-Rue-Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la liaison arsenic-oxygène : réfraction, susceptibilité et rotation magnétiques des esters arsénieux et arséniques.*

Note (*) de MM. **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie, **Marcel Durand** et **Jean-Pierre Laurent**.

Le calcul des modules de réfraction (R) et de rotation (ρ) et susceptibilité (χ) magnétiques des liaisons >As—O— et —>As.O, montre que cette dernière se distingue par des modules R et ρ très faibles. Ce résultat serait en faveur d'une liaison donneur-accepteur (σ ou σ + π).

L'étude des propriétés optiques, magnétiques et magnétooptiques des arsénites $As(OR)_3$ et des arséniates $OAs(OR)_3$ alcoyliques, s'inscrit dans le cadre de l'établissement des systématiques de modules de liaison pour les dérivés de l'arsenic (1). Elle doit contribuer, en particulier, à l'étude de la nature de la liaison entre l'arsenic et un atome d'oxygène isolé.

Nous avons rassemblé dans le tableau I les valeurs de la rotation magnétique $[\rho]_M$ et de la susceptibilité χ_M moléculaires déterminées dans les conditions habituelles (2), ainsi que celles de la réfraction moléculaire R_M (Lorenz-Lorentz) des premiers termes des deux séries d'esters considérées.

TABLEAU I.

	$[\rho]_M$ (μrad).		$10^6 \chi_M$ (u. é. m.).		R_M (cm³).	
Radical R.	$As(OR)_3$.	$OAs(OR)_3$.	$As(OR)_3$.	$OAs(OR)_3$.	$As(OR)_3$.	$OAs(OR)_3$.
C_2H_5	959	870	—110,5	—121,4	45,42	45,12
C_3H_7	1173	1089	—144,8	—156,0	59,35	59,11
C_4H_9	1399	1316	—179,0	—189,8	73,29	73,06
C_5H_{11}	1615	1528	—212,8	—224,3	87,12	86,80
C_6H_{13}	1831	1751	—247,1	—258,3	101,07	100,84

Si dans le domaine de l'effet Faraday nous n'avons aucun point de comparaison, en revanche nos résultats concernant la réfraction sont en bon accord avec ceux proposés par différents auteurs [(3), (4)]. Pour ce qui est de la susceptibilité magnétique enfin, deux de nos valeurs peuvent être directement comparées à celles proposées par Pascal et Dupire pour les arsénites, $As(OC_3H_7)_3$ et $As(OC_4H_9)_3$ (5) : l'écart entre les valeurs données par ces auteurs et nos propres déterminations est d'environ 6 %.

L'examen du tableau I montre que la formation de la liaison —>As.O qui distingue les arséniates des arsénites se traduit de manière apparemment remarquable en ce qui concerne la rotation magnétique $[\rho]_M$ et la réfraction R_M des molécules intéressées. Elle s'accompagne en effet d'une

diminution de $[\rho]_M$ (— 85 μrad) et de R_M (— 0,26 cm³). Cet effet, qui est analogue, en plus faible, à celui qui s'observe lors du passage des phosphites aux phosphates (6), correspond en réalité à un ensemble de modifications de structure, et, pour tenter de rendre la comparaison entre les deux liaisons As.O significative, il faut la faire porter sur les modules de ces liaisons eux-mêmes.

Pour le calcul de ces derniers, nous décomposons les grandeurs moléculaires de la manière couramment utilisée au laboratoire [*cf.* en particulier, (6), (7) et (8)]; ainsi, dans le cas de la rotation magnétique par exemple, nous écrivons, pour un arsénite :

$$[\rho][\mathrm{As(OR)_3}] = 3[\rho]\left(\frac{\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{2}\right) + 3[\rho]\left(\frac{\mathrm{C}}{4} - \frac{\mathrm{O}}{2}\right) + 3[\rho](\mathrm{R}) + 2[\rho](e)_{\mathrm{As}}$$

et, pour un arséniate :

$$[\rho][\mathrm{OAs(OR)_3}] = [\rho]\left(\frac{2\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{1}\right) + 3[\rho]\left(\frac{\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{2}\right) + 3[\rho]\left(\frac{\mathrm{C}}{4} - \frac{\mathrm{O}}{2}\right) + 3[\rho](\mathrm{R}),$$

$[\rho](e)_{\mathrm{As}}$ étant la rotation attribuable à chacun des deux électrons de valence de l'arsenic demeurés libres.

En donnant leurs valeurs habituelles aux modules des liaisons (C.O), (C.C) et (C.H) [(8), (9), (10)] on obtient alors pour les deux liaisons (As.O) les résultats du tableau II.

De ce tableau enfin on peut déduire pour les modules étudiés les valeurs moyennes suivantes :

$$[\rho]\left(\frac{\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{2}\right) = (150 \pm 1) - \frac{2}{3}[\rho](e)_{\mathrm{As}};$$

$$\chi\left(\frac{\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{2}\right) = (-8{,}5_5 \pm 0{,}05).10^{-6} - \frac{2}{3}\chi(e)_{\mathrm{As}};$$

$$\mathrm{R}\left(\frac{\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{2}\right) = (3{,}98 \pm 0{,}02) - \frac{2}{3}\mathrm{R}(e)_{\mathrm{As}}$$

et

$$[\rho]\left(\frac{2\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{1}\right) = (-85 \pm 5) + 2[\rho](e)_{\mathrm{As}};$$

$$\chi\left(\frac{2\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{1}\right) = (-11{,}1 \pm 0{,}4).10^{-6} + 2\chi(e)_{\mathrm{As}};$$

$$\mathrm{R}\left(\frac{2\mathrm{As}}{5} - \frac{\mathrm{O}}{1}\right) = (-0{,}26 \pm 0{,}06) + 2\mathrm{R}(e)_{\mathrm{As}}.$$

La formulation de ces deux séries de modules met en évidence les raisons pour lesquelles une véritable comparaison entre les deux liaisons As.O n'est pas actuellement possible. La liaison de l'oxygène à l'arsenic tétracoordonné, du fait qu'elle bloque deux électrons de celui-ci, entraîne en effet des fragments matériels plus lourds que celle qui intéresse l'arsenic tricoordonné; il en résulte également que ces deux liaisons font intervenir de manière différente la contribution du doublet libre de l'atome As qui ne peut pas encore être explicitée.

TABLEAU II.

	R	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_5H_{11}.	C_6H_{13}.
$As(OR)_3$	$[\rho]\left(\frac{As}{5}-\frac{O}{2}\right)+\frac{2}{3}[\rho](e)_{As}$	151	149	151	150	149
	$\chi\left(\frac{As}{5}-\frac{O}{2}\right)+\frac{2}{3}\chi(e)_{As}$	$-8,6.10^{-6}$	$-8,6.10^{-6}$	$-8,6.10^{-6}$	$-8,5.10^{-6}$	$-8,5.10^{-6}$
	$R\left(\frac{As}{5}-\frac{O}{2}\right)+\frac{2}{3}R(e)_{As}$	4,00	4,00	4,00	3,96	3,96
$OAs(OR)_3$	$[\rho]\left(\frac{2As}{5}-\frac{O}{1}\right)-2[\rho](e)_{As}$	—89	—84	—83	—87	—80
	$\chi\left(\frac{2As}{5}-\frac{O}{1}\right)-2\chi(e)_{As}$	$-10,9.10^{-6}$	$-11,2.10^{-6}$	$-10,8.10^{-6}$	$-11,5.10^{-6}$	$-11,2.10^{-6}$
	$R\left(\frac{2As}{5}-\frac{O}{1}\right)-2R(e)_{As}$	—0,30	—0,24	—0,23	—0,32	—0,23

TABLEAU III.

	Radical R.	É (°C/mm Hg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	As % trouvé.	As % calculé.	Rdt (%).
$As(OR)_3$	C_2H_5	$62/_{18}$	$1,208_9$	1,4358	35,57	35,66	75
	C_3H_7	$98/_{14}$	$1,120_0$	1,4400	29,57	29,71	72
	C_4H_9	$139/_{18}$	$1,068_1$	1,4448	25,36	25,46	79
	C_5H_{11}	$100/_{0,1}$	$1,035_1$	1,4488	22,34	22,27	76
	C_6H_{13}	$134/_{0,1}$	$1,009_9$	1,4519	19,95	19,80	62
$OAs(OR)_3$	C_2H_5	$109/_{9}$	$1,305_4$	1,4341	32,98	33,13	50
	C_3H_7	$69\text{-}70/_{0,07}$	$1,192_2$	1,4385	27,87	27,94	33
	C_4H_9	$105/_{0,3}$	$1,123_2$	1,4418	24,07	24,15	32
	C_5H_{11}	$119/_{0,07}$	$1,082_5$	1,4460	21,24	21,26	41
	C_6H_{13}	$150\text{-}151/_{0,07}$	$1,048_3$	1,4486	18,91	18,99	42

Il n'en reste pas moins que la mise en évidence de modules de rotation et de réfraction très faibles pour la liaison $\geq$As.O, même si leur signe négatif n'est pas significatif (comme le prouve effectivement le diamagnétisme de cette liaison) rappelle les propriétés de la liaison $\geq$P.O ([6]) et celles de nombreuses liaisons de coordination [([2]), ([7]), ([11])]. C'est dire que nos résultats seraient en faveur d'une liaison ayant un caractère donneur-accepteur (σ ou $\sigma + \pi$) plutôt que d'une liaison multiple normale [([12]), ([13])].

Partie expérimentale. — Différentes méthodes de préparation des arsénites ont été décrites dans la littérature [([5]), ([14]) à ([18])]; nous avons choisi l'action de $AsCl_3$ sur l'éthanol anhydre, en milieu éthéré, en présence de triéthylamine, pour obtenir le premier terme de la série; les quatre suivants ont été préparés par estérification de As_2O_3 par les alcools correspondants, l'eau étant éliminée par entraînement au benzène dans un appareil de Dean-Stark.

En ce qui concerne les arséniates, nous avons préféré à l'oxydation directe des arsénites par le brome ([19]), la méthode de Crafts ([14]) simplifiée par Kamaï et Kuz'min ([20]), c'est-à-dire l'action d'un iodure ou d'un bromure d'alcoyle sur l'arséniate d'argent fraîchement préparé et parfaitement sec. L'emploi des bromures nous a paru plus satisfaisant, aucune décomposition n'intervenant lors des distillations.

On trouvera dans le tableau III les constantes physiques des composés que nous avons préparés, ainsi que leur teneur en arsenic et le rendement avec lequel ils ont été obtenus ([21]).

(*) Séance du 25 juillet 1966.

([1]) M. Durand et J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3793.
([2]) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, [13], 6, 1961, p. 677.
([3]) E. J. Salmi et E. Laaksonen, *Suomen Kemistilehti*, 19 B, 1946, p. 108.
([4]) G. Kamaï et B. D. Chernokal'Skii, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 149, (4), 1963, p. 850.
([5]) P. Pascal et A. Dupire, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 14.
([6]) M. C. Labarre, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Toulouse, 1966.
([7]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1935.
([8]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
([9]) P. Pascal, F. Gallais et J. F. Labarre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
([10]) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.
([11]) R. G. Gillis, *Rev. pure and appl. Chem.*, 10, 1960, p. 21.
([12]) D. J. Phillips et S. Y. Tyree Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1806.
([13]) A. Merijanian et R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.*, 5, (2), 1966, p. 187.
([14]) J. M. Crafts, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1870, p. 99.
([15]) V. Auger, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 907.
([16]) W. R. Lang, J. F. MacKey et R. A. Gortner, *J. Chem. Soc.*, 93, 1908, p. 1364; *Proc. Chem. Soc.*, 24, 1908, p. 150.
([17]) E. Gryszkiewicz-Trochimowski et S. F. Sikorski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 41, (4), 1927, p. 1570.
([18]) G. Kamaï, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 17, 1947, p. 553.
([19]) L. Kolditz et D. Hass, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, n°s 5-6, 1961, p. 304.
([20]) G. Kamaï et K. I. Kuz'min, *Trudy Kazan. Khim.-Tekhnol. Inst.*, n° 17, 1953, p. 7 (d'après *Chem. Abstr.*, 50, 1956, 6297 *h*).

([21]) Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

(Département de Chimie inorganique,
38, *rue des* 36-*Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'évolution de la température dans un cube de carbonate de calcium au cours de sa pyrolyse en enceinte isotherme, sous vide entretenu.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic** et **Pierre Vallet**, transmise par M. Paul Pascal.

En première approximation, selon l'un de nous et A. Richer ([1]), de telles décompositions suivent la loi $1 - x^{1/3} = kt$, dans laquelle x désigne la fraction non décomposée de la matière à l'instant t et k, une constante à la température Celsius θ du four. Pour des blocs de forme quelconque, $x = m/m_0$ si m désigne la masse de matière non décomposée à l'instant t et m_0, la masse initiale à l'instant $t = 0$.

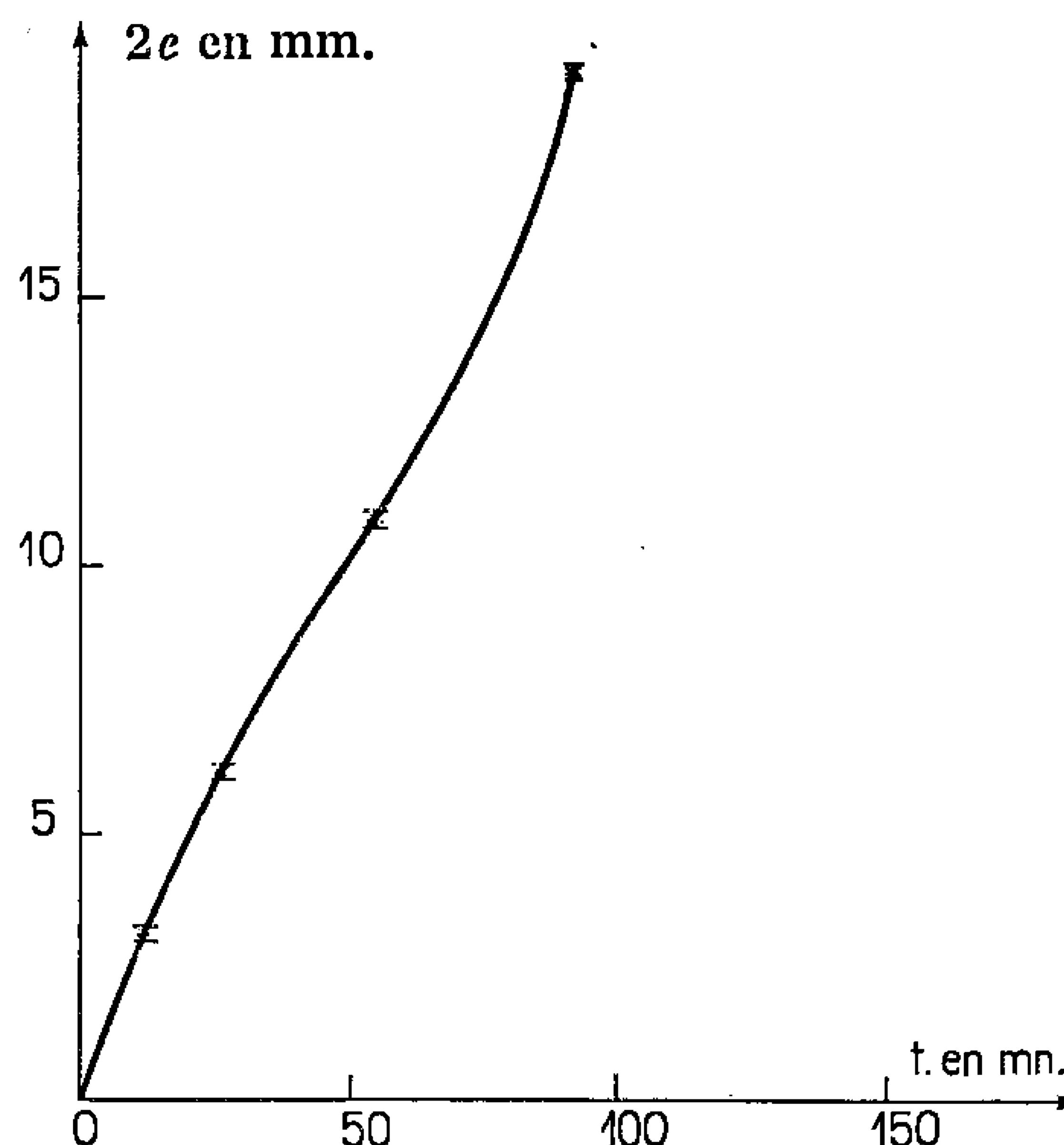


Fig. 1. — Variations de l'épaisseur $2e$ de matière décomposée en fonction du temps t.

En fait, de nombreuses pyrolyses effectuées dans des conditions variées, sous vide entretenu ou dans un courant de gaz inerte, avec des échantillons de carbonate de calcium très différents, nous ont montré que l'équation précédente est trop simple et qu'elle doit être remplacée par la suivante, toujours et parfaitement vérifiée :

$$1 - x^{\frac{1}{3}} = A_0 t + B_0 t^2 + C_0 t^3. \quad (1)$$

Les coefficients A_0 et C_0 sont positifs mais B_0 est négatif de sorte que la fonction du premier membre présente toujours une inflexion.

Dans le cas de cubes d'arête initiale $2\,a_0$ donnant naissance, à l'instant t, à un noyau cubique intact d'arête $2\,a$, il vient $x = (a/a_0)^3$ et l'équation simple devient $a_0 - a = a_0\,kt$ et l'équation (1) :

$$a_0 - a = a_0 (A_0 t + B_0 t^2 + C_0 t^3). \quad (2)$$

Les coefficients A_0, B_0 et C_0 conservent un ordre de grandeur constant.

Dans la Note précitée [1], les auteurs avaient montré qualitativement que la vitesse de pyrolyse est surtout réglée par le flux d'énergie parvenant à la surface du noyau intact de carbonate de calcium à travers la couche de chaux déjà produite et l'enrobant. La diffusion du gaz carbonique dû à la pyrolyse, à travers la couche de chaux, semble jouer un rôle moins important. Aussi avons-nous cherché à mesurer la température en divers points du cube pendant la pyrolyse.

Nous avons taillé des cubes d'arête $2\,a_0 = 19{,}05$ mm et de masse $m = 18{,}434$ g dans du marbre blanc très pur de densité $d = 2{,}666$.

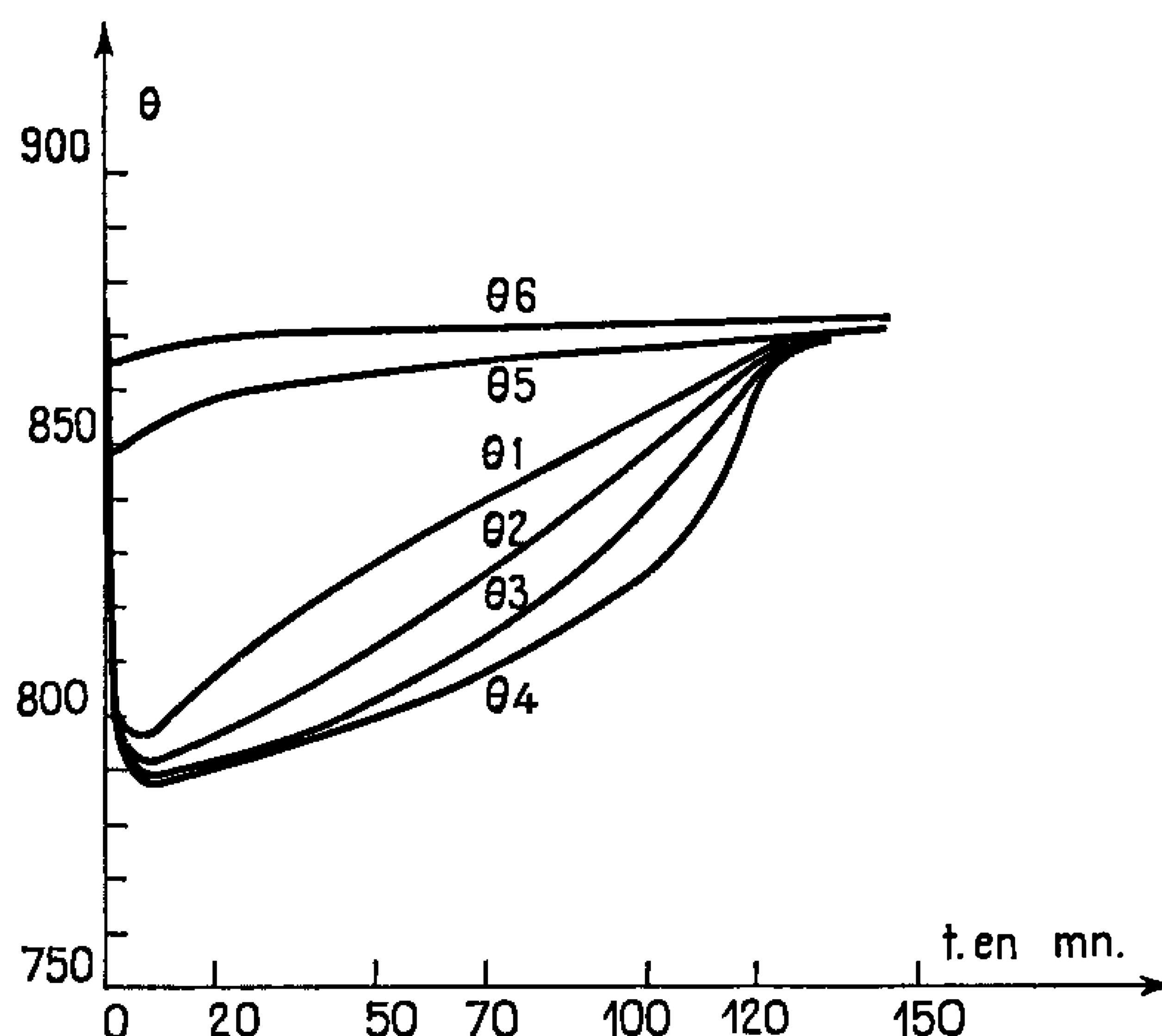


Fig. 2. — Variations de la température Celsius θ en fonction du temps t. θ_6 est la température du four; θ_5, celle de la surface du cube et θ_4, celle de son centre. θ_1, θ_2 et θ_3 sont les températures internes mesurées sur la normale au centre d'une face du cube à 1,5, 3,075 et 5,4 mm respectivement de cette face.

Certains cubes ont été directement soumis à la pyrolyse dans une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique. Ils ont été portés à 873°C dans un courant de gaz carbonique jusqu'à l'équilibre thermique, puis à l'instant $t = 0$, soumis à un vide entretenu de 10^{-2} mm de mercure. Le carbonate de calcium se décompose aussitôt avec une vitesse initiale de $9{,}899 . 10^{-3}$ g/s.

La figure 1 représente l'évolution de l'épaisseur de matière décomposée $2e = 2\,(a_0 - a)$ en fonction de t. Elle répond à l'équation

(3) $$2e = At + Bt^2 + Ct^3$$

de même forme que l'équation (2). Ses coefficients, calculés par la méthode des moindres carrés valent : $A = 29{,}6215 . 10^{-2}$, $B = -30{,}1953 . 10^{-4}$ et $C = 22{,}4118 . 10^{-6}$ lorsque e est exprimé en millimètres et t, en minutes. L'intervalle de confiance avec lequel e est défini par l'équation (3), au seuil de probabilité de 0,05, vaut 0,0087 mm.

D'autres cubes ont été soumis à la pyrolyse de la même manière, dans un autre four indépendant, après avoir été préparés pour la mesure des températures internes. Chaque cube a été creusé de quatre cavités cylindriques de 0,7 mm de diamètre et d'une profondeur égale à a_0, soit 9,502 mm. Leur axe est parallèle à une même arête. Elles ont été percées à des distances différentes e_i de la même face du cube : $e_1 = 1{,}5$ mm, $e_2 = 3{,}075$ mm, $e_3 = 5{,}4$ mm et $e_4 = 9{,}502$ mm. Dans ces cavités, ont été logés des thermocouples chromel-alumel, protégés par une gaine d'acier réfractaire de 0,5 mm de diamètre externe. Un cinquième thermocouple a été placé contre la surface du cube et un sixième, dans la zone isotherme du four, près du cube. Ces six thermocouples sont reliés à un enregistreur électro-

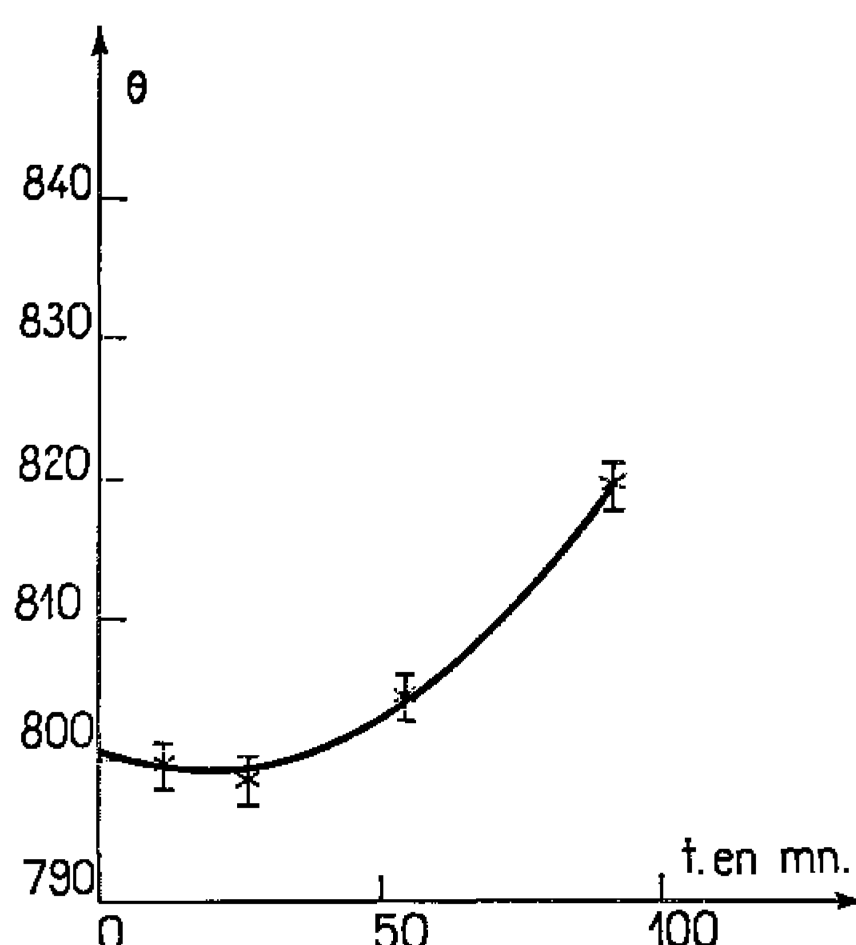


Fig. 3. — Variations de la température interne du cube sur la normale au centre d'une face *à l'instant où se produit la décomposition.*

nique donnant les six f. é. m. en fonction de t. La figure 2 donne les variations de la température θ_i mesurée par le thermocouple i en fonction de t. On en déduit les remarques suivantes :

1° la température centrale θ_4 du cube décroît de 873 à 788°C dès le début de la décomposition;

2° la température décroît d'autant plus qu'on s'éloigne davantage de la surface du cube, de $i = 1$ à $i = 4$;

3° la température de la surface externe du cube décroît de 23°C tandis que celle du four s'abaisse seulement de 7°C : ce dernier abaissement s'observe également à la thermobalance où la soudure du thermocouple de mesure se trouve juste au-dessous de l'échantillon;

4° pendant la pyrolyse, après la rapide décroissance initiale, la température des quatre thermocouples internes remonte régulièrement et rejoint celle de la surface externe θ_5 à la fin de la pyrolyse.

Nous pensons que ces phénomènes s'interprètent de la façon suivante. La chaleur absorbée par la pyrolyse est d'environ 400 cal/g tandis que les chaleurs massiques du carbonate et de l'oxyde de calcium sont voisines

de 0,2 cal/°C. La pyrolyse tend à refroidir considérablement l'échantillon surtout au début de la décomposition où la vitesse de réaction est la plus grande. Ensuite, cette vitesse diminuant, la quantité de chaleur absorbée pendant le même temps est moindre de sorte que l'échantillon se réchauffe progressivement. A la fin de la pyrolyse, la température interne du cube atteint vite celle de sa surface : on le voit sur la figure 2 où la température θ_4 croît très vite en fin de décomposition.

Le tableau I donne la valeur des diverses grandeurs m, x, t et θ, affectée de l'indice i ($i = 1, 2, 3,$ ou 4) à l'instant t_i où la pyrolyse atteint le thermocouple i. Cet instant t_i est obtenu en remplaçant $2e$ par $2e_i$ dans l'équation (3). Les points correspondants sont indiqués sur la figure 1.

TABLEAU I.

$2e_i$ (mm).	m_i (g).	x_i.	t_i (mn).	θ_i (°C).
$2e_1 =$ 3,00...........	11,025	0,598 0	11,509	799,7
$2e_2 =$ 6,15...........	5,724	0,310 5	26,326	798,6
$2e_3 =$ 10,80...........	1,497	0,081 2	54,544	804,7
$2e_4 =$ 19,05...........	0	0	91,683	819,3

D'autre part, si l'on porte en ordonnée la valeur de θ_i en fonction de t_i, on constate (*fig.* 3) que les points représentatifs se placent sur une parabole d'axe vertical ayant pour équation

$$\theta = A_1 + B_1 t + C_1 t^2 \quad (4)$$

dont les coefficients, calculés par la méthode des moindres carrés valent : $A_1 = 800{,}2198$, $B_1 = -12{,}62568 . 10^{-2}$ et $C_1 = 36{,}66889 . 10^{-4}$. L'intervalle de confiance de θ calculé au moyen de cette équation. au seuil de probabilité 0,05, vaut $\pm$ 3,29°C.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) P. VALLET et A. RICHER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1020.

(*Laboratoire de Chimie générale A, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résonance magnétique électronique du nitroxylate de sodium.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Chardon** et **Jean-Gérard Théobald**, transmise par M. Louis Néel.

On utilise la résonance électronique du nitroxylate de sodium Na_2NO_2 pour déterminer différentes grandeurs relatives à la structure de ce composé.

Le nitroxylate de sodium Na_2NO_2 a été obtenu en faisant réagir une solution de nitrite de sodium dans l'ammoniac sur une solution de sodium dans l'ammoniac en proportions stœchiométriques [(1), (2)]. Le précipité jaune obtenu donne un signal de résonance électronique (fréquence du spectromètre : 9192 MHz) dont la largeur à mi-hauteur à la température ordinaire est environ 8 Gs, le maximum de résonance se produisant pour

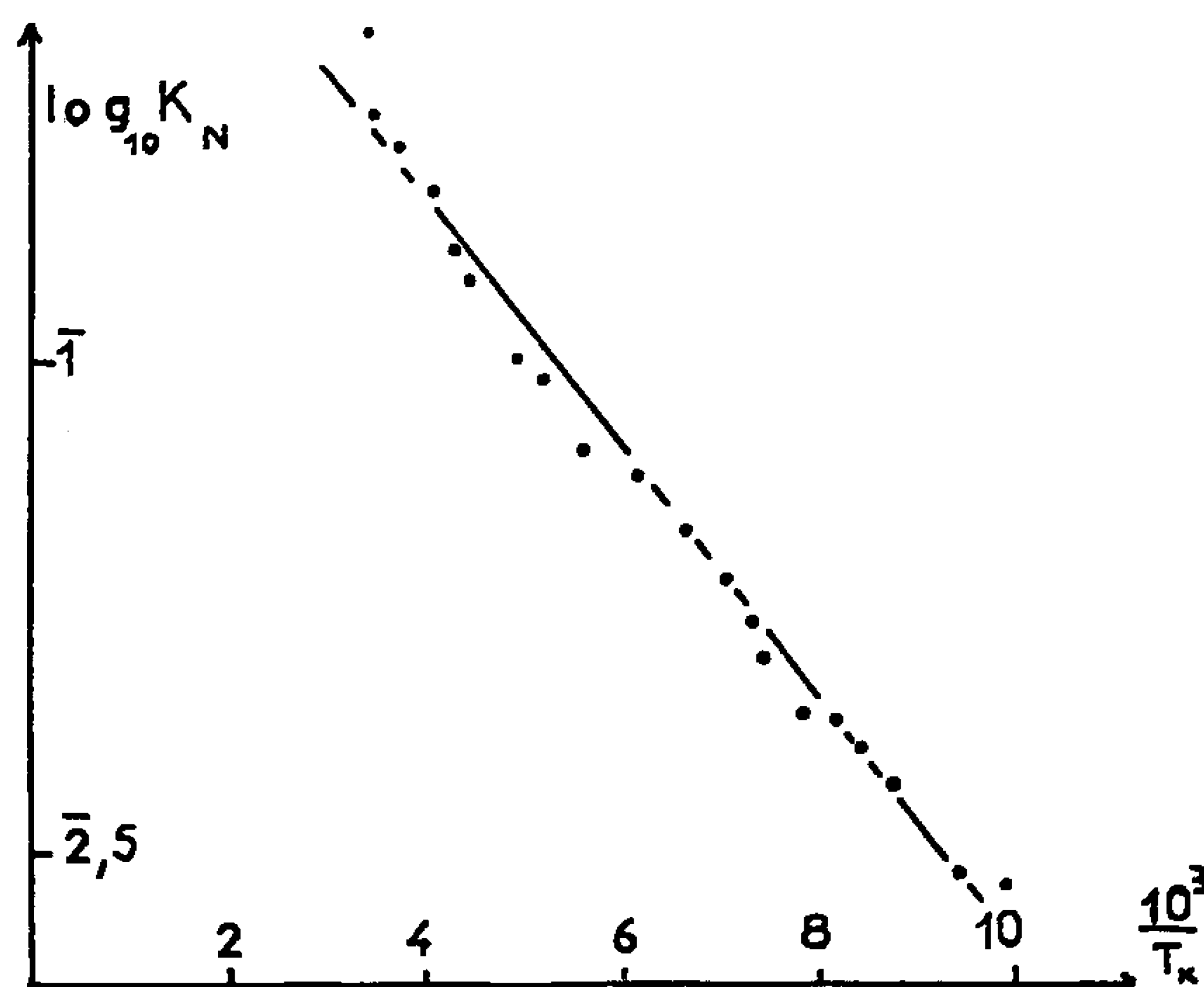


Fig. 1.

un facteur de Landé égal à $g = 2,0067$. L'origine de cette résonance est l'électron célibataire $2p$ de l'atome d'azote [(3), (4)].

Lorsqu'on fait varier la température, on constate que la susceptibilité (aire comprise sous la courbe d'absorption) ne suit pas la loi de Curie. Ce phénomène s'explique par la dimérisation de Na_2NO_2 en $Na_4N_2O_4$ qui est diamagnétique. En mesurant la susceptibilité dynamique pour un poids connu de nitroxylate et par comparaison avec un échantillon de diphényl-picryl-hydrazyl, nous avons déterminé le taux de dimérisation du nitroxylate de sodium en fonction de la température et nous avons calculé la constante K_N d'équilibre de la réaction



$$Na_4N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,Na_2NO_2.$$

On a $K_N = N_1^2/N_2$, N_1 et N_2 étant les titres molaires respectifs du monomère Na_2NO_2 et du dimère $Na_4N_2O_4$. Nous avons tracé la courbe donnant $\log_{10} K_N$ en fonction de $1/T$ (*fig.* 1). La pente de cette courbe permet de calculer l'enthalpie de transformation ΔH de $Na_4N_2O_4$ en Na_2NO_2 par la relation de Van t'Hoff :

$$\frac{d \operatorname{Log} K_N}{dT} \simeq \frac{\Delta H}{RT^2},$$

R étant la constante des gaz parfaits et T la température absolue. On trouve $\Delta H \simeq 600$ cal/mole. Ce résultat est en accord avec les mesures

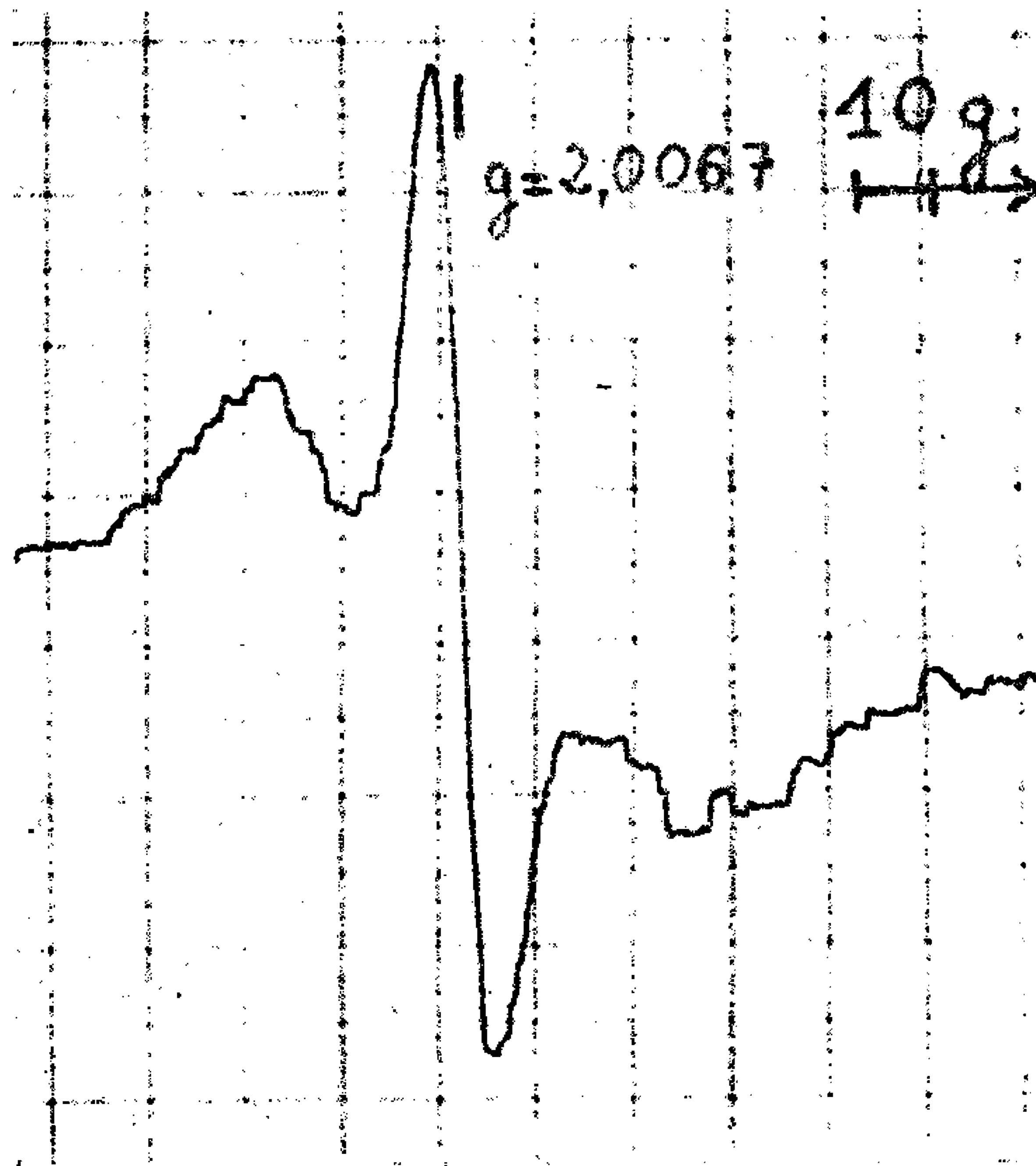


Fig. 2.

de Klemm et Pauli [3] qui ont mesuré la susceptibilité statique à trois températures différentes.

Lorsqu'on calcule le second moment dipolaire [5] de la raie de résonance à 300°K, on trouve 1600 Gs^2; la largeur à mi-hauteur de la raie expérimentale étant $\delta H = 8$ Gs, la raie est donc rétrécie par l'échange qui masque une structure hyperfine éventuelle. En dispersant suffisamment les molécules de nitroxylate de sodium, on fait disparaître l'échange entre électrons célibataires; nous sommes arrivés à ce résultat en faisant diffuser la vapeur de sodium dans des cristaux de nitrite de sodium. Le produit obtenu nous a donné le signal de résonance (spectre d'une poudre) de la figure 2 qui fait apparaître une structure hyperfine due au spin $I = 1$ du noyau d'azote.

Les composantes du tenseur d'interaction hyperfine qui permettent de rendre compte de l'allure du spectre sont $A_{iso} = 12$ Gs pour la compo-

sante isotrope et respectivement $2\alpha = +18$ Gs, $\alpha = -9$ Gs, $\alpha = -9$ Gs pour les composantes anisotropes. Différents auteurs [(6) à (9)] ont obtenu par irradiation de dérivés nitrés un radical qu'ils avaient identifié avec NO_2^{--}. Nos résultats sont en accord raisonnable avec les leurs.

Considérons l'ion NO_2^{--}; appelons Nz la bissectrice de l'angle $\widehat{ONO}$ et Nx la perpendiculaire au plan ONO; des considérations de symétrie montrent que l'électron célibataire dans l'état fondamental occupe une orbitale b_1 [nos notations sont celles de Mulliken (10) et Walsh (11)] que nous écrivons :

$$\psi = a_s \psi_N(2s) + a_p \psi_N(2p) + b\psi_O(2p),$$

avec

$$a_s^2 + a_p^2 + b^2 = 1,$$

les indices N et O se rapportent respectivement aux atomes d'azote et d'oxygène. La plus grande composante de la structure hyperfine se produit lorsque le champ magnétique est parallèle à Nx. On écrira donc :

$$\alpha_x = 18 \text{ Gs}, \qquad \alpha_y = -9 \text{ Gs}, \qquad \alpha_z = -9 \text{ Gs}.$$

La constante d'interaction hyperfine isotrope est reliée au caractère s de l'orbitale de base par la relation (13) :

$$A_{iso} = \hbar\gamma_N \left(\frac{8\pi}{3}\right) |\psi_N(2s)(O)|^2 a_s^2$$

dans laquelle $\hbar$ est la constante de Planck divisée par 2π, a_s^2 est le caractère s de l'orbitale b_1 et γ_N le rapport gyromagnétique nucléaire du noyau d'azote. En prenant

$$|\psi_N(2s)(O)|^2 = 34.10^{24} \text{ cm}^{-3} \quad (12),$$

on trouve $a_s^2 = 0,02$. a_p^2, caractère p de l'orbitale b_1 est donné par la relation :

$$2\alpha = \frac{4}{5}\hbar\gamma_N \langle r^{-3}\rangle_{2p} a_p^2,$$

r est la distance de l'électron au noyau d'azote. En prenant

$$\langle r^{-3}\rangle_{2p} = 22,5.10^{24} \text{ cm}^{-3} \quad (12), \qquad \text{on trouve} \quad a_p^2 \simeq 0,5.$$

L'analyse du spectre montre également que le facteur de Landé est anisotrope et que deux des trois composantes de ce tenseur ont des valeurs voisines de $g = 2,0067$. La troisième composante est égale à $g = 2,003$. Des considérations théoriques montrent que g_x doit être identifié avec la plus faible de ces valeurs. D'autre part, g_z est approximativement donné par la relation suivante établie d'après R. M. Golding et M. Henchman (14) :

$$g_z = 2,0023 \left[1 - \frac{(a_p a'_p \lambda_N + b^2\lambda_O)(a_p a'_p + b^2)}{\Delta E}\right].$$

Dans cette relation, λ_N et λ_0 sont les constantes de couplage spin-orbite relatives à un électron respectivement pour l'azote et l'oxygène, ΔE est la différence d'énergie entre l'état de base b_1 et le premier état excité, $a_p'^2$ représente le caractère p de l'état excité. En prenant $\lambda_N = 70\ cm^{-1}$, $\lambda_0 = 152\ cm^{-1}$, $\Delta E = 25\,000\ cm^{-1}$, on trouve $a_p'^2 < 0,05$.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) E. B. MAXTED, *J. Chem. Soc.*, 111, 1917, p. 1016.
(2) E. ZINTL et O. KOHN, *Ber.*, 61, 1928, p. 189.
(3) W. KLEMM et R. PAULI, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 266, 1951, p. 30.
(4) R. W. ASMUSSEN, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 578.
(5) J. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.
(6) C. JACCARD, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 60.
(7) D. SCHOEMAKER et E. BOESMAN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2099.
(8) J. CUNNINGHAM, *Symposium on Free Radicals*, Uppsala, 1961, p. 13.
(9) P. W. ATKINS et M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4794.
(10) R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 1942, p. 204.
(11) A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2266.
(12) G. C. DOUSMANIS, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 967.
(13) H. ZELDES, G. T. TRAMMELL, R. LIVINGSTON et R. W. HOLMBERG, *J. Chem. Phys.* 32, 1960, p. 618.
(14) R. M. GOLDING et M. HENCHMAN, *J. Chem. Phys.*, 10, n° 6, 1964, p. 1554.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, La Bouloie, route de Gray, Besançon, Doubs.)

CATALYSE. — *Hétérogénéité de l'oxyde de zinc dopé au gallium.* Note (*)
de MM. **Louis Ponsolle** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude texturale et structurale d'oxyde de zinc contenant de faibles quantités de gallium a été effectuée par microscopie électronique. Le gallium provoque un changement notable de la morphologie. L'utilisation du microanalyseur à rayons X montre que sa répartition est hétérogène.

L'introduction de faibles quantités de substances dans les catalyseurs solides (dopage) permet souvent de modifier les propriétés catalytiques de ceux-ci.

Afin de pouvoir donner une interprétation théorique des résultats cinétiques, il est essentiel de connaître exactement les modifications de texture et de structure apportées par les substances utilisées dans le dopage.

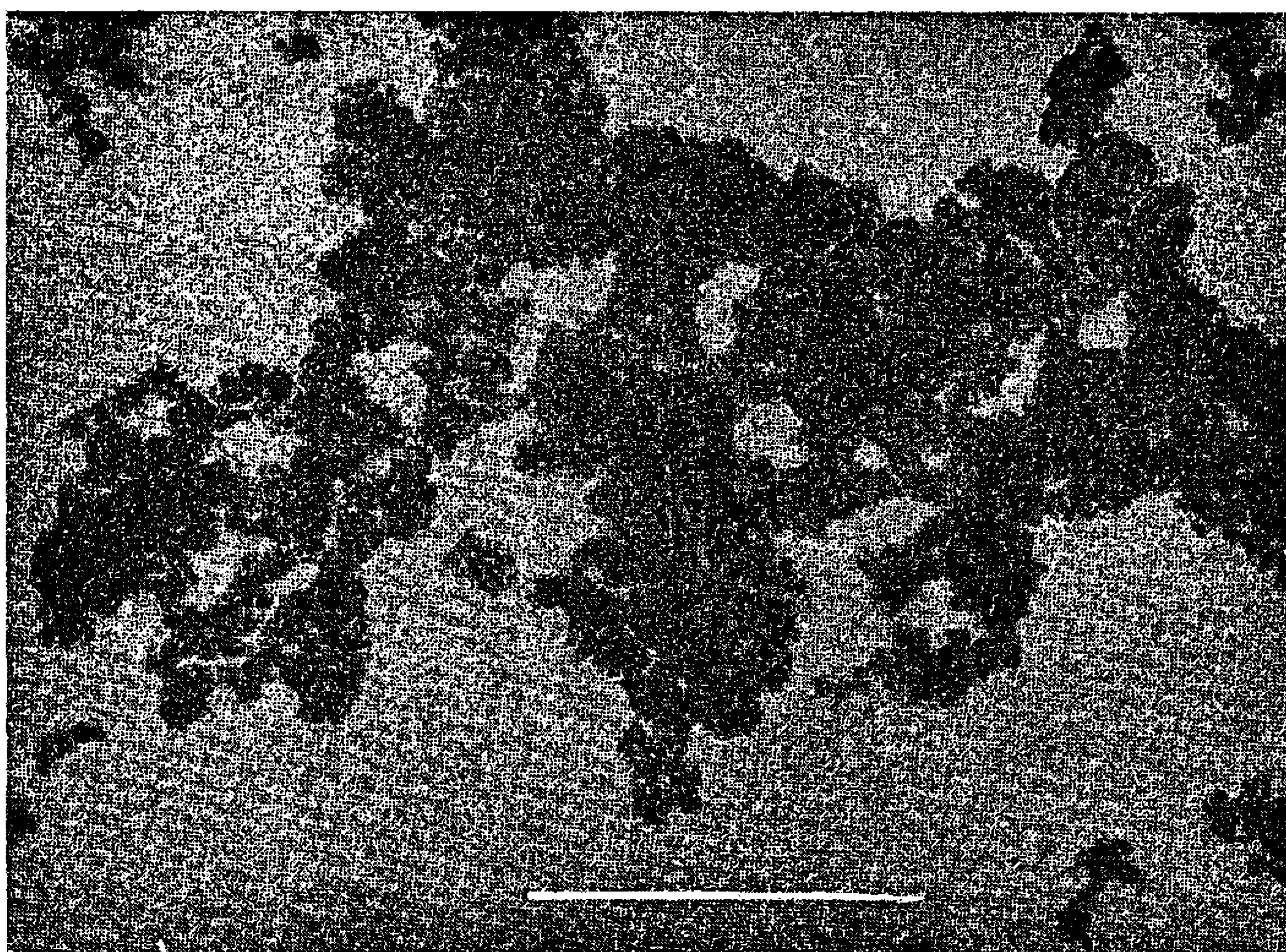


Fig. 1. — Oxyde de zinc pur.

Nous avons entrepris une telle étude sur une série de catalyseurs à base d'oxyde de zinc dopés avec du gallium et sur lesquels une étude d'activité catalytique avait été effectuée [(1), (2)].

Les échantillons sont étudiés par microscopie et diffraction électronique, par mise en suspension de la poudre dans du méthanol et dépôt sur film de carbone.

Nous avons également obtenu leurs spectres de diffraction X.

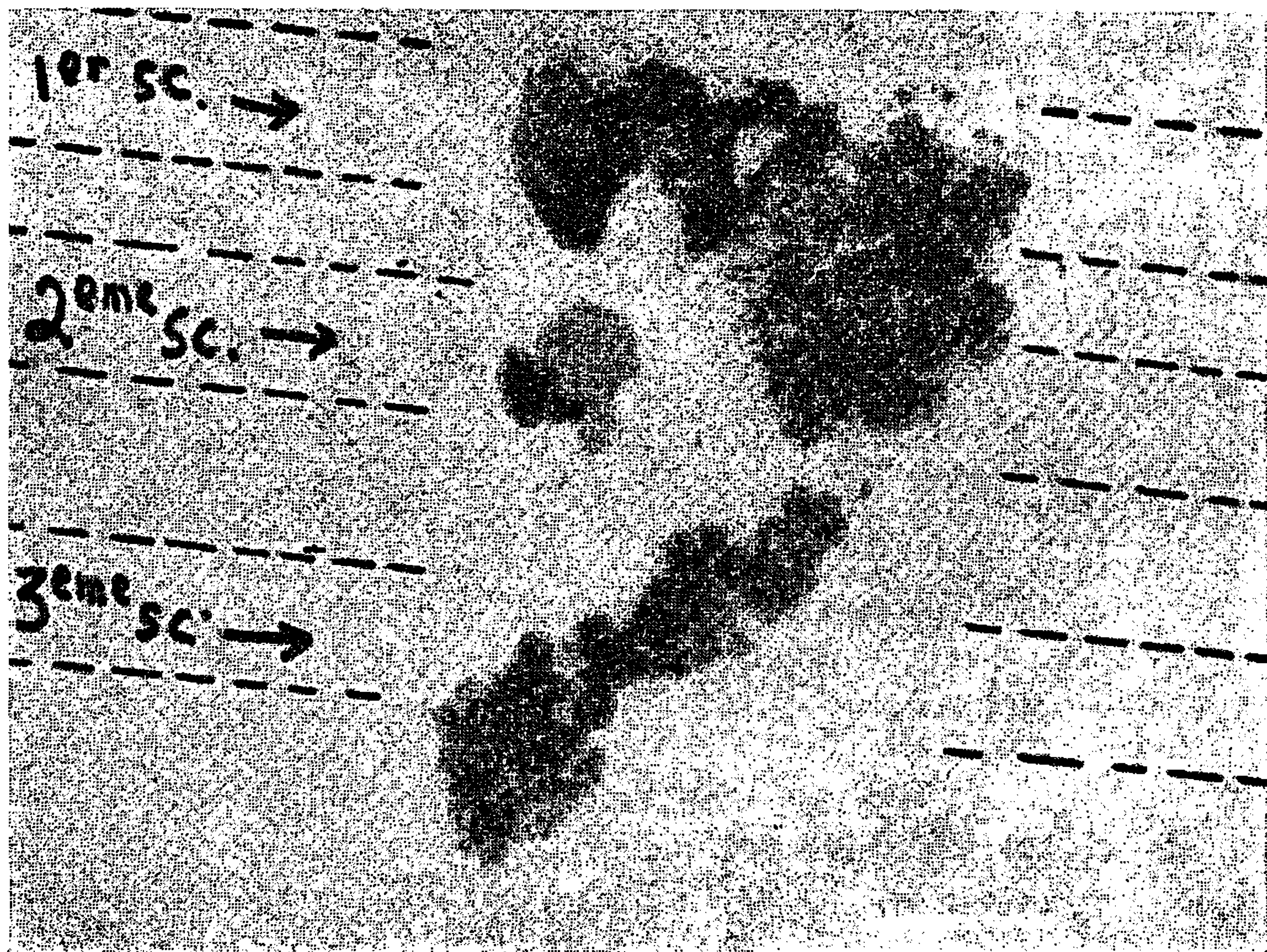


Fig. 2. — ZnO + Ga. Vue générale.

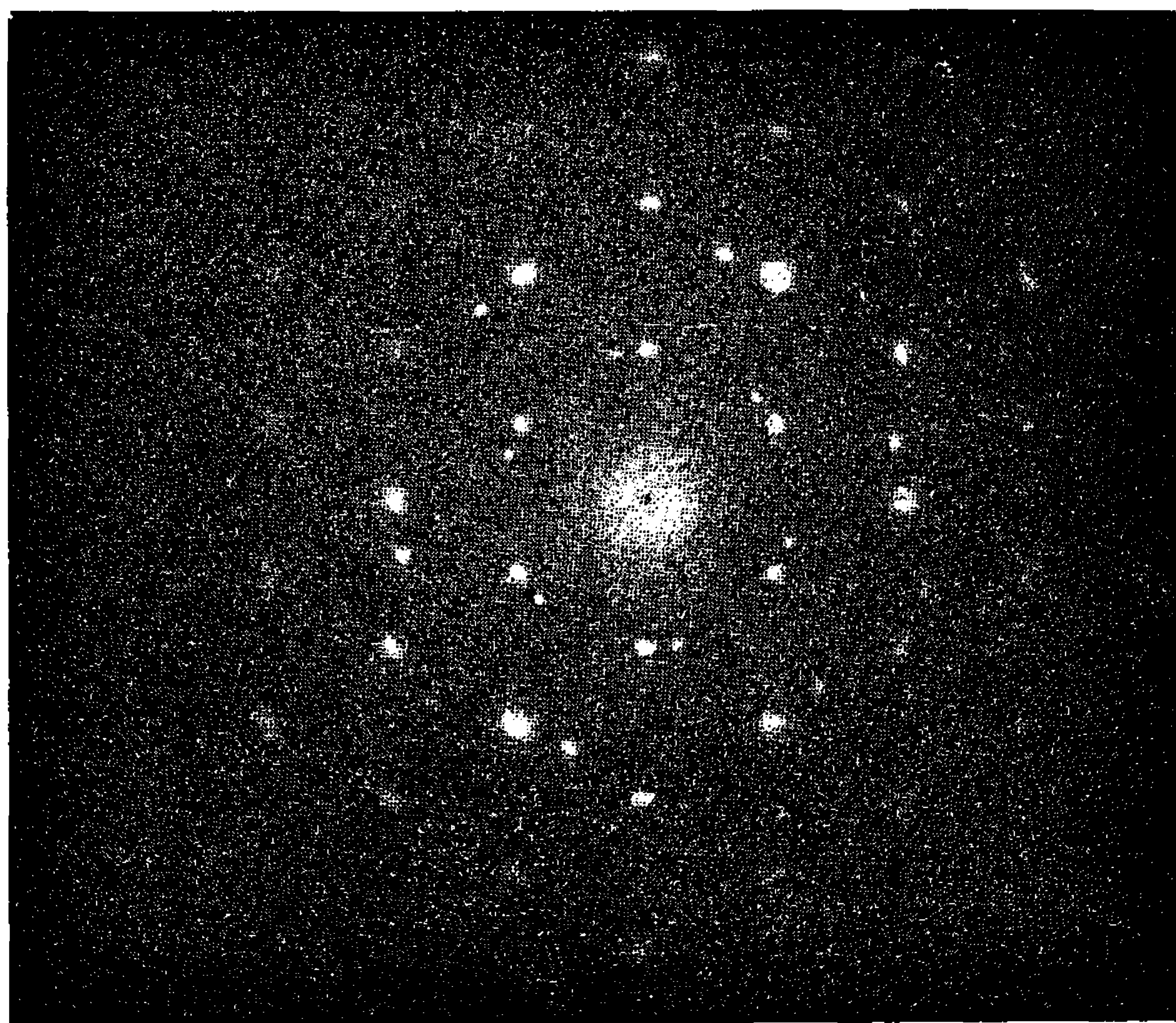


Fig. 3. — ZnO + Ga. Diagramme de diffraction d'un monocristal isolé.

Observation au microscope électronique. — 1° *Oxyde de zinc pur.* — Il est constitué de cristallites de forme et de taille régulières. Le diamètre moyen de ces particules est 0,06 μ (*fig.* 1).

2° *Oxyde de zinc dopé au gallium* (Ga/Zn = 1,1 %). — Le catalyseur (traité à 430°C) montre une hétérogénéité morphologique très marquée (*fig.* 2). On observe deux sortes de particules :

a. des cristallites analogues en forme et dimensions à ceux de l'oxyde de zinc pur, assimilables à des disques de diamètre $d = 0{,}06\ \mu$ et de hauteur $h = 0{,}025\ \mu$, représentant 84 % en masse de la préparation;

b. des cristaux tabulaires très transparents dont le diamètre moyen est $D = 0{,}8\ \mu$ et l'épaisseur $e = 0{,}01\ \mu$, présentant de grandes analogies avec ceux décrits dans une étude antérieure sur les catalyseurs mixtes oxyde de zinc et de chrome [3].

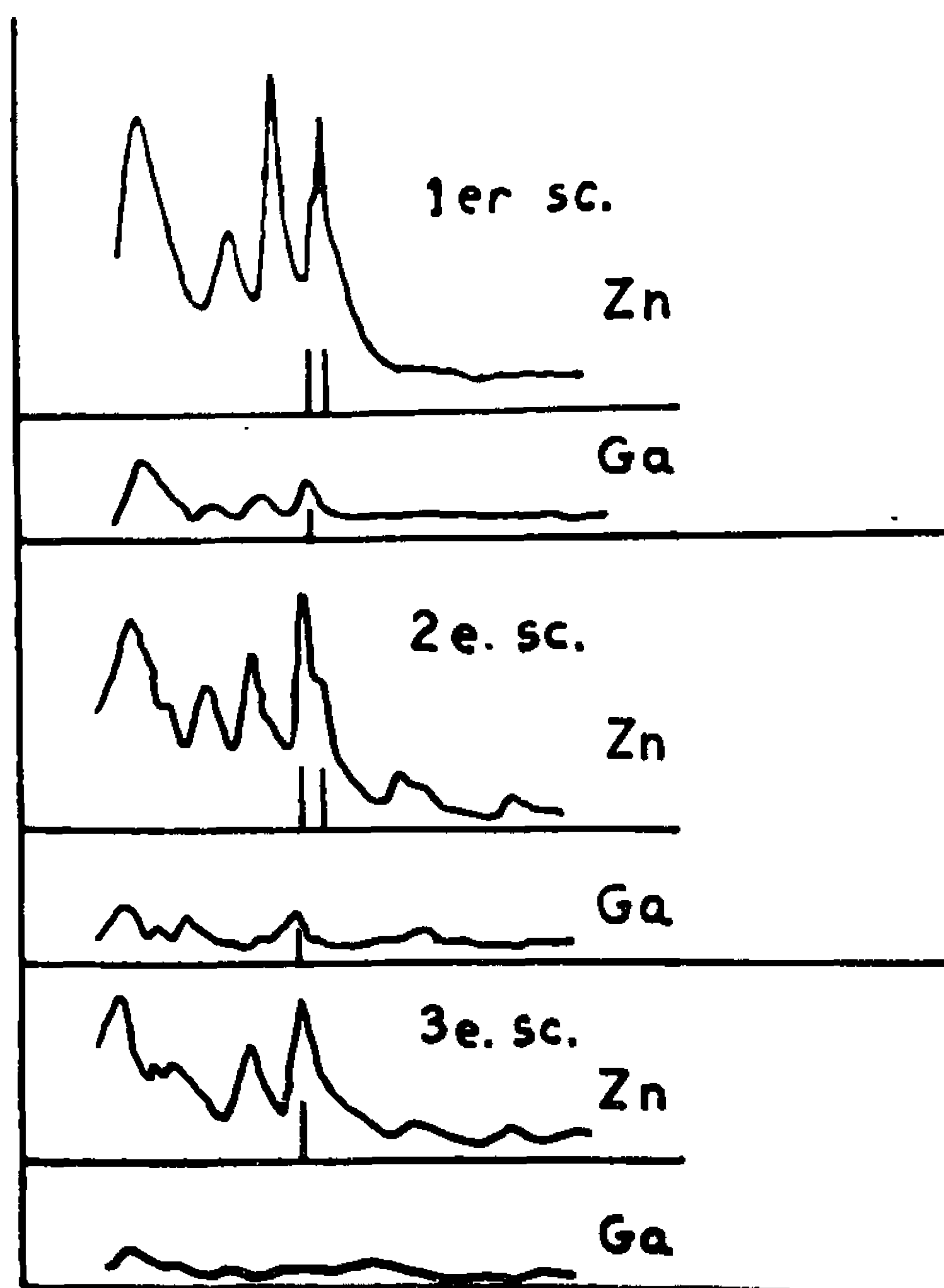


Fig. 4. — Enregistrement au microanalyseur de trois balayages correspondant à la région de la figure 2. On remarquera l'absence de gallium pour le pic du zinc, au 3e balayage.

Études texturales. — Nous avons comparé l'aire spécifique mesurée par la méthode B. E. T. et calculée d'après l'évaluation des tailles des particules. On déduit des valeurs de *d*, *h*, D et *e*, les aires spécifiques:

Microcristaux....................	14	m²/g	(B.E.T. de ZnO pur)
Plaquettes........................	40	»	(calcul)
Aire spécifique globale...........	17,2	»	»

Le résultat est en excellent accord avec l'aire spécifique mesurée (19,2 m²/g) si l'on remarque que la surface géométrique est estimée par défaut, la rugosité n'intervenant pas.

ÉTUDE STRUCTURALE. — On n'observe aucune différence entre les spectres de diffraction X de ZnO pur et de ZnO dopé (absence des raies de Ga_2O_3 ou de Ga_2O_4Zn).

Les diagrammes de microdiffraction électronique des cristaux tabulaires correspondent à un monocristal d'oxyde de zinc aplati selon l'axe *c*, et d'un ou plusieurs diagrammes analogues décalés d'une dizaine de degrés (*fig.* 3). Ce résultat peut être expliqué par la superposition (ou la juxtaposition) de deux ou plusieurs cristaux. La morphologie des plaquettes et les observations en champ noir semblent indiquer une croissance par superposition.

Nous avons étudié la répartition du gallium par un examen simultané de la même préparation au microscope électronique et au microanalyseur à rayons X [(4), (5)].

Les observations montrent que le gallium est localisé de préférence sur les cristaux tabulaires (*fig.* 2 et 4). Ces résultats confirment en partie ceux de Gruber (6), sur des catalyseurs préparés de façon notablement différente, sans cependant mettre en évidence la formation d'un composé défini du gallium.

En conclusion, l'hétérogénéité structurale de l'oxyde de zinc dopé au gallium complique singulièrement l'interprétation des activités catalytiques mesurées (1) et la vérification de la théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs (7).

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) J. E. GERMAIN, B. GRAS et J. P. BEAUFILS, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4389.
(2) J. P. BEAUFILS, J. P. BONNELLE et B. GRAS, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1005.
(3) J. E. GERMAIN et L. PONSOLLE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3167.
(4) L. PONSOLLE, G. WROBEL et T. KUSUGE, *J. Mieroseopie*, 5, n° 2, 1966, p. 23 *a*.
(5) L. PONSOLLE, N. TAKAHASHI et J. P. BONNELLE, 6e *Congrès international de Microscopie électronique*, Kyoto, 1966 (publication en cours).
(6) H. L. GRUBER et R. ULRICH, *Monatsh.*, 95, nos 4-5, 1964, p. 1026.
(7) TH. WOLKENSTEIN, *Théorie électronique de la catalyse*, Masson, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Chimie générale, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences*, 103, *rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Électrodialyse en continu : prévision du comportement d'une cellule unitaire.* Note (*) de MM. **Éric Selegny** et **Yves Prigent**, présentée par M. Georges Champetier.

On peut calculer à tout moment la concentration C_S de l'effluent d'une cellule d'électrodialyse à membranes échangeuses d'ions à partir de cinq données facilement accessibles : débit et concentration de l'influent, volume de la cellule, intensité du courant, et nombre de transport de la membrane. Les évolutions mesurées de C en fonction du temps sont en bon accord avec celles calculées.

De nombreux auteurs ont montré l'intérêt de l'électrodialyse en continu pour la déminéralisation ou la concentration de solutions, et pour la séparation de constituants ioniques [1].

Quelques auteurs et en particulier Wilson et coll. [2] ont proposé des relations permettant de prévoir le comportement d'un électrodialyseur en continu *à l'état stationnaire*. Ces relations sont relativement complexes, et les variables en sont peu accessibles : en effet, les auteurs ont seulement considéré l'application la plus courante de l'électrodialyse, la déminéralisation des eaux; la dilution extrême des solutions, qui est de règle dans ce cas, les a amenés à tenir compte d'un grand nombre de phénomènes parasites tels le transport d'eau et de co-ions, les diffusions, etc.

Il nous a donc paru intéressant de reprendre des calculs similaires dans le cas plus simple de *solutions moyennement concentrées d'électrolyte* 1-1, *et de décrire par une équation la cinétique du système.*

La figure 1 montre une cellule d'électrodialyse limitée par deux membranes, M échangeuse de cations et M′ échangeuse d'anions. Une solution E de concentration C_E arrive dans la cellule avec un débit D. Un courant I traversant la cellule dans le sens (1), provoque l'électromigration à travers M d'une quantité J de cations par unité de temps (soit, en appelant t^+ le nombre de transport de la membrane M, $J = It^+/F$).

La solution L dans la cellule prend alors une concentration moyenne C_L, et il sort de la cellule, avec un débit D, une solution S dont la concentration C_S est fonction du temps.

Prévision par le calcul de l'évolution de C_S. — Le calcul peut être simplifié si l'on peut admettre à tout moment (hypothèse H_1) l'homogénéité de la solution L, et (hypothèse H_2) la quasi-égalité de C_L et C_S. On peut approcher ces conditions par le choix d'une géométrie adéquate pour la cellule de mesure.

Entre les temps t et $t + dt$, *le bilan* en électrolyte dans la cellule s'établit ainsi : Par l'effet de la *circulation des solutions* il y entre une quantité $DC_E\,dt$ et en sort une quantité $DC_S\,dt$.

Par électromigration, il en sort une quantité $J\,dt$.

Le volume de la cellule étant constant et égal à V, la concentration de S a donc varié de

$$(1)\qquad dC_S = \frac{DC_E - DC_S - J}{V}\,dt.$$

L'équation (1) peut se mettre sous la forme

$$(2)\qquad \frac{dC_S}{dt} + \frac{DC_S}{V} + \frac{J - DC_E}{V} = 0$$

qui a pour solution, en prenant pour conditions initiales $C_S = C_E$ et $I = 0$ pour $t = 0$:

$$(3)\qquad C_S = C_E - \frac{J}{D}\,1 - e^{-\frac{Dt}{V}}.$$

Début du régime d'état stationnaire. — L'équation (3) montre que, au bout d'un intervalle de temps numériquement égal à 5 (V/D), le terme

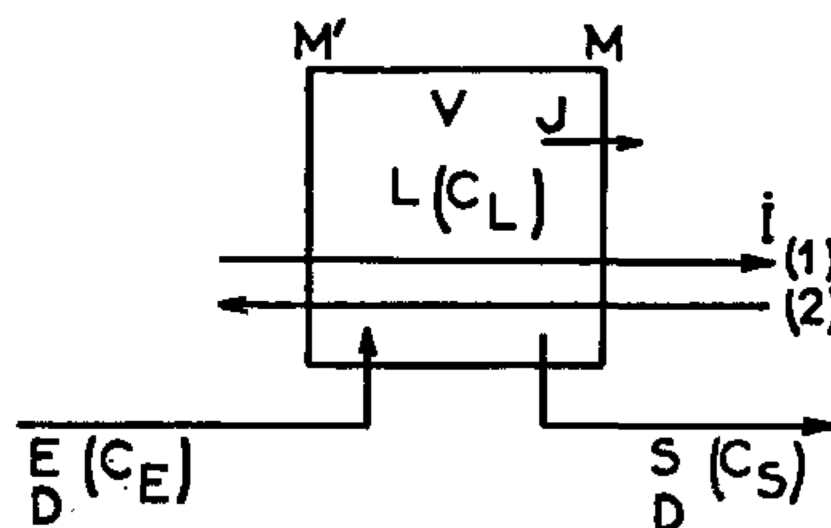


Fig. 1.

$\left(1 - e^{-\frac{Dt}{V}}\right)$ prend la valeur 0,993; comme $C_E \geq J/D$, le système a pratiquement atteint son état stationnaire, et S prend pour concentration

$$(4)\qquad C_S^0 = C_E - \frac{J}{D}.$$

Nous avons présenté le calcul de C_S pour une *cellule de dilution*, mais si nous donnons maintenant au courant le sens (2) (cellule de concentration), on trouve alors en affectant J du signe négatif dans l'équation (3)

$$(5)\qquad C_S = C_E + \frac{J}{D}\left(1 - e^{-\frac{Dt}{V}}\right)$$

et, à l'état stationnaire, atteint au bout du même intervalle de temps :

$$(6)\qquad C_S^0 = C_E + \frac{J}{D}.$$

Vérification expérimentale. — Pour assurer au courant une efficacité totale, et nous affranchir des phénomènes parasites de diffusion et de transport du co-ion, nous avons protégé la cellule de mesure par deux

compartiments remplis de résines échangeuses d'ion en suspension dans de l'eau distillée. Ainsi, en accord avec Kressman et Tye ([3]), les nombres de transport de M et M' prennent la valeur unité si l'on se tient en dessous de la densité de courant critique, c'est-à-dire si l'on n'appauvrit pas de trop la solution E. Pour la vérification de notre théorie, et en particulier de l'équation (3), nous citons l'exemple d'une membrane sulfonique de type Permaplex C 20, et du transfert de l'ion potassium à partir de son chlorure. Cette membrane, et la membrane auxiliaire M' (Permaplex A 20, forme Cl^-) ont été préalablement mises en équilibre avec la solution E (KCl 0,1 N).

La circulation de cette solution étant assurée par une pompe volumétrique (DCL, série II) préalablement calibrée, nous avons utilisé une

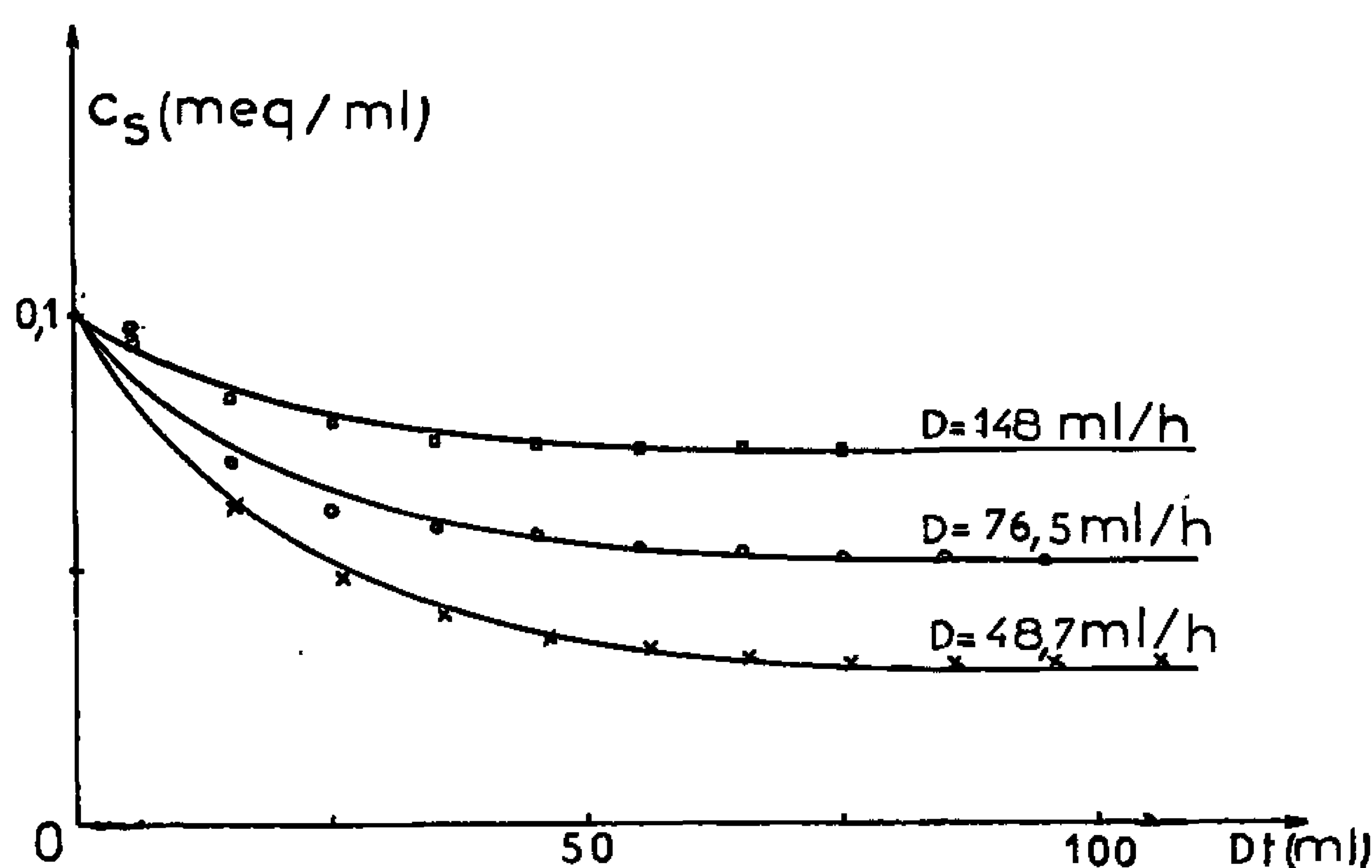


Fig. 2.

densité de courant de 8 mA/cm², soit pour une surface de membranes de 12,5 cm², un courant total de 100 mA régulé (Alimentation CGR 250/25 Tacussel) et recueilli la solution S par fractions de 10 ml (collecteur SEIVE SV 60 R) dont les teneurs en KCl ont été déterminées par chlorométrie (Mohr).

Sur la figure 2, nous avons porté trois courbes calculées de C_S en fonction de D*t* pour trois valeurs de D, et les points expérimentaux correspondants. On voit qu'il y a bon accord entre valeurs calculées et trouvées, ce qui justifie nos deux hypothèses de travail (H_1) et (H_2).

On note toutefois pour les débits les plus faibles un retard à la chute de C_S; il est dû au système de mesure non prévu pour une cinétique rapide et n'est pas lié au phénomène fondamental.

En conclusion, il est facile de prévoir le comportement d'une cellule, soit de concentration, soit de dilution, dans les limites que nous avons indiquées, à partir de paramètres facilement mesurables et des équations (3) ou (5). Réciproquement, ces équations permettent de calculer à partir

de C_E, C_S, I et D résultant d'une mesure, le nombre de transport t^+ de la membrane M, *pour un ou plusieurs cations simultanément* (en supprimant les compartiments tampons de résines) dans les conditions les plus proches du fonctionnement réel d'un électrodialyseur. On peut facilement étendre le champ d'application de notre théorie dans trois directions, en particulier : on peut d'abord s'intéresser au transfert des anions à travers M' et considérer M comme membrane auxiliaire. On peut ensuite, au prix de quelques précautions, remplacer l'électrolyte 1-1 par un électrolyte quelconque. Enfin, notre calcul peut être appliqué dans le cas d'un électrodialyseur multicellulaire à l'état stationnaire. Il suffit en effet, pour une série de cellules de concentration ou de dilution, de faire la somme des enrichissements ou appauvrissements calculés pour chaque cellule, et l'on obtient sans difficulté, la concentration à l'état stationnaire de l'effluent.

Par contre, la cinétique du système admet difficilement une résolution algébrique quand le nombre de cellules devient important. Dans ce cas, une solution suffisamment précise pourrait être obtenue assez commodément par un calculateur analogique simulant le fonctionnement de l'électrodialyseur ([4]).

(*) Séance du 25 juillet 1966.

([1]) R. Kunin, *Ion Exchange Resins*, p. 224-246; Revue des applications de l'électrodialyse; Bibliographie, J. Wiley and Sons, 1958.

([2]) J. R. Wilson et coll., *Demineralization by Electrodialysis*, Butterworths, 1960, p. 18-21.

([3]) T. R. E. Kressman et F. L. Tye, *Disc. Farad. Soc.*, 21, 1956, p. 185-192.

([4]) Cette étude a bénéficié de l'aide du C. E. A. (C.E.N.-D.R.-S.P.F.) et de la D.G.R.S.T. (« programme membranes »).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Faculté des Sciences de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la solubilisation dans les solvants organiques des collagènes acidosolubles et modifiés.* Note (*) de MM. **Daniel Herbage** et **Georges Vallet**, transmise par M. Marcel Prettre.

De nombreux composés organiques bifonctionnels permettent d'introduire entre les chaînes du collagène des liaisons transversales qui en stabilisent la structure. Les travaux de Zahn sur le *p*, *p'*-difluoro-*m*, *m'*-dinitrodiphénylsulfone (F. F. sulfone) [1] et les esters bis-*p*-nitrophénoliques d'acides dicarboxyliques [2] peuvent servir de comparaison à des études similaires.

Reprenant les essais de Whitfield [3] sur la laine, nous déposons sur des fibres de collagène, par polycondensation interfaciale, des couches ultrafines de polymères synthétiques (polyamides, polyesters). Pour savoir s'il y a formation de véritables liaisons de covalence entre le substrat naturel et les polycondensats ou une adsorption de ces derniers sur la fibre, nous avons simplifié le problème dans le cas du nylon 6-10, en étudiant le greffage du monomère le plus réactif; le dichlorure de sébacoyle, sur les groupements libres de la chaîne polypeptidique.

Nos essais sont effectués sur la fraction acidosoluble du collagène de peau de veau obtenue par traitement avec une solution d'acide monochloracétique à 5 g/l [4].

Le greffage du monomère est réalisé en milieu aqueux à des valeurs de pH comprises entre 3 et 11 et maintenues constantes par addition de soude 2 N avec une burette automatique. Le pH final est ajusté à 5; la protéine est précipitée puis déshydratée par l'acétone. Une extraction au soxhlet par l'éther élimine l'acide sébacique non fixé. Le collagène traité est désaminé par l'acide nitreux selon la méthode décrite par Gustavson [5] : tout d'abord à pH 2 en présence d'acide sulfurique, puis à pH 4 avec l'acide acétique. La protéine désaminée est hydrolysée par l'acide chlorhydrique 6 N et l'analyse chromatographique des acides aminés basiques permet de connaître, en fonction du pH de la réaction, les pourcentages de greffage sur la lysine, l'hydroxylysine et l'arginine (*fig.* 1).

L'acylation maximale sur les groupes ε aminés de la lysine et de l'hydroxylysine se situe à pH 8. Quand le pH augmente, l'hydrolyse du dichlorure s'accélère et seul le radical guanidine de l'arginine est suffisamment basique pour former une liaison de covalence. De plus, le comportement et la stabilité, vis-à-vis de l'hydrolyse acide, des liaisons peptidiques formées avec les groupes ε aminés et le radical guanidine, sont comparables à ceux des chaînes polypeptidiques du collagène.

Nous nous efforçons actuellement, par des analyses chimiques (dosage des groupes COOH en particulier) et des méthodes physicochimiques (dégradation enzymatique, température de rétraction) d'évaluer la nature et le nombre réels des « ponts » ainsi introduits.

Une propriété très intéressante des collagènes traités aux pH légèrement acides (de 3 à 5) est un gonflement très net dans le méthanol et une solubilisation de 7 à 10 % en poids de la protéine dans ce solvant. Par reprécipitation par l'acétone, nous observons au microscope tout d'abord l'apparition d'un gel transparent puis la formation de faisceaux de fibrilles. Les fibres reconstituées possèdent la composition en acides aminés du colla-

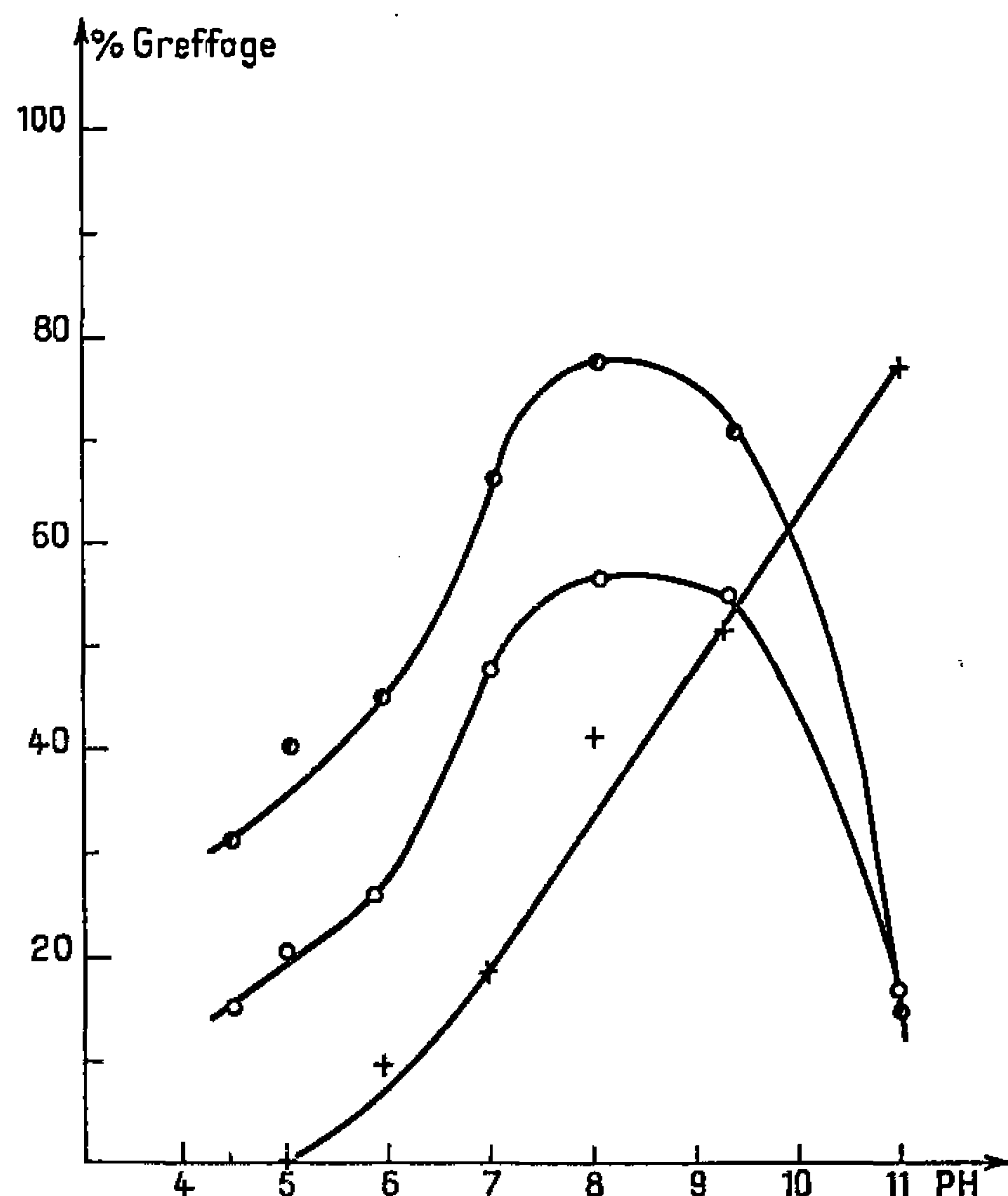


Fig. 1. — Greffage du dichlorure de sébacoyle sur les acides aminés basiques du collagène à différents pH de réaction.
◐ Hydroxylysine; ○ Lysine; + Arginine.

gène; de même, l'étude par spectrographie infrarouge de films préparés par évaporation lente du méthanol montre que la structure en hélice α n'est pas détruite. En particulier, les bandes amide I à 1650 cm^{-1} et amide II à 1550 cm^{-1} ne sont pas modifiées.

Les premières masses moléculaires en poids obtenues par diffusion de la lumière sont de l'ordre de plusieurs millions (*fig.* 2). Il est vraisemblable que nous sommes en présence ici d'agrégats moléculaires, ce que nous nous efforçons actuellement de vérifier.

Bien que l'étude complète du phénomène de solubilisation ne soit pas terminée, il semble déjà probable que l'influence des liaisons ioniques entre le diacide et les groupements libres de la protéine soit plus importante que celle des liaisons de covalence qui doivent au contraire stabiliser la structure.

Afin de posséder des éléments de comparaison pour les études en solution, nous avons tenté de dissoudre notre collagène acidosoluble, traité et non traité par le dichlorure de diacide, dans des solvants capables de relâcher les liaisons hydrogène.

Il est apparu que le diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.) et le métacrésol dissolvaient une grande partie des deux produits, pour donner par reprécipitation des fibres très courtes présentant en présence d'humidité les caractéristiques des élastomères : une haute élasticité par exemple. Nous pouvons avancer l'hypothèse que ces solvants relâchent les liaisons hydro-

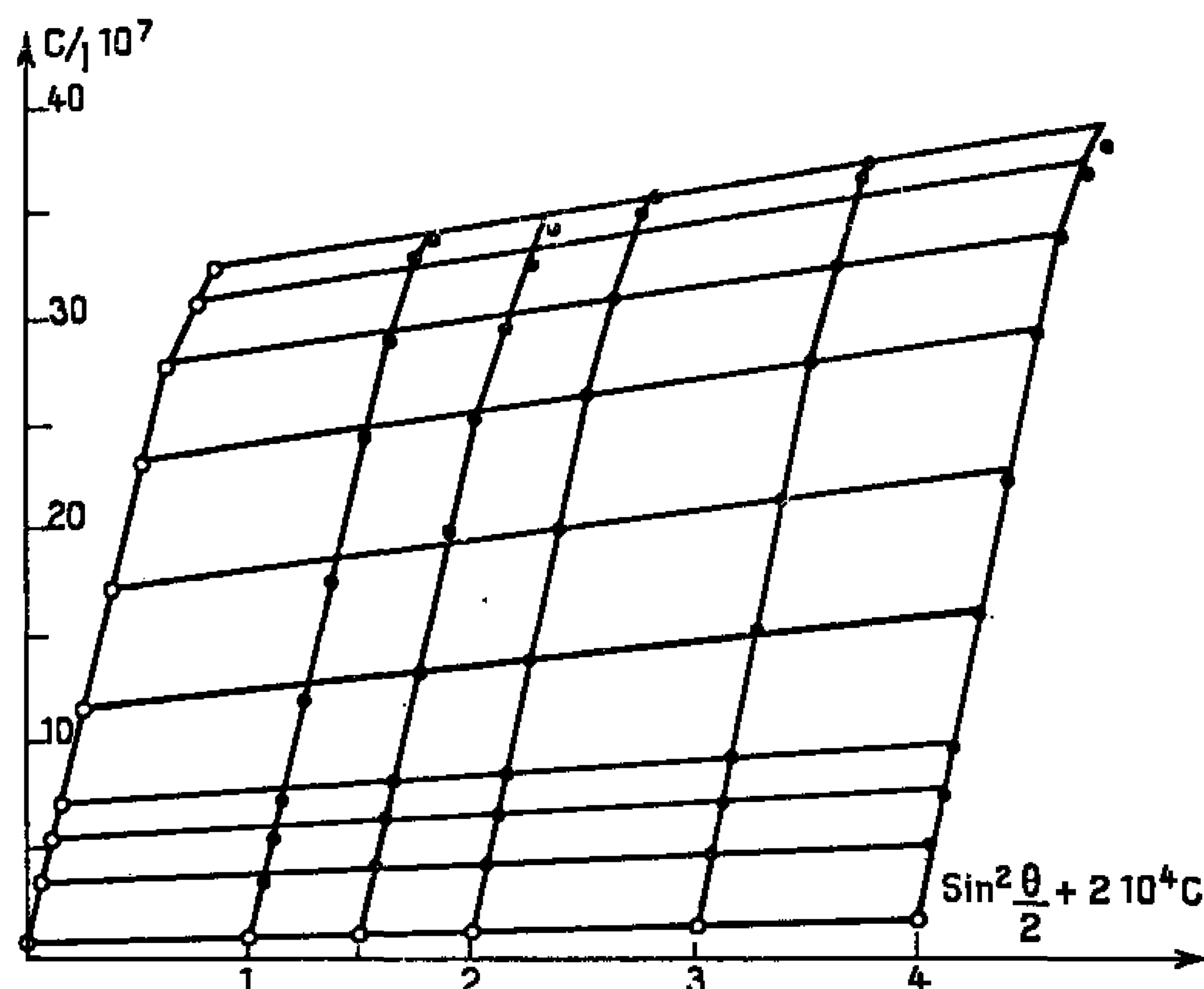


Fig. 2. — Diffusion de la lumière de solutions méthanoliques de collagène modifié. C = 0,02 g pour 100 cm³.

gène sans modifier les réticulations existantes, conférant ainsi au matériau une structure analogue à celle d'un vulcanisat.

Nous avons entamé l'étude des solutions de collagène, natif et modifié, dans le méthanol et le diméthylsulfoxyde, à l'aide des méthodes physicochimiques habituelles : diffusion de la lumière, osmométrie, viscosité, ultracentrifugation.

Il sera intéressant d'en comparer les résultats avec ceux obtenus jusqu'à présent en milieu aqueux.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(¹) H. ZAHN et D. WEGERLE, *Kolloïd Z.*, 172, 1960, p. 29; H. ZAHN et NISCHWITZ, *Ibid.*, 172, 1960, p. 110.

(²) H. ZAHN, F. SCHADE et E. SIEPMANN, *Das Leder*, 14, 1963, p. 299.

(³) R. E. WHITFIELD, L. A. MILLER et W. L. WOSLEY, *J. Appl. Polymer Sc.*, 8, 1964, p. 1607.

(⁴) PH. COMTE et L. VILLA, Centre Technique du Cuir, B. F. nº 1.335.132, juillet 1963.

(⁵) K. H. GUSTAVSON, *The Chemistry and Reactivity of Collagen*, Academic Press, New-York, 1956, p. 249.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du 11-novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Comparaison entre les fonctions d'acidité des solutions de méthoxyde de potassium et de sodium dans le méthanol.* Note (*) de MM. **François Terrier** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les fonctions d'acidité des solutions très concentrées de méthoxydes de sodium ou de potassium ont été déterminées à l'aide de deux séries d'indicateurs, les uns s'ionisant par perte de proton, les autres par antibasicité. D'importantes divergences apparaissent très rapidement entre les fonctions construites dans chacun des deux milieux.

Des trois méthoxydes alcalins, le méthoxyde de potassium permet les plus fortes alcalinités et pour ces raisons, nous avions initialement limité nos travaux à ces solutions [[1], [2], [3]]. Des considérations cinétiques nous ont amenés à poursuivre l'étude de la fonction d'acidité des solutions de méthoxyde de sodium et aussi à étudier le comportement d'une autre série d'indicateurs, dits antibasiques, dans les deux milieux.

Indicateurs protoniques. — Récemment, un nouveau procédé de calcul nous a permis de déterminer les spectres d'absorption des formes ioniques pures en milieu concentré. La construction de la fonction d'acidité $H_M^{CH_3OK}$ illustrait cette méthode [3] que nous avons également appliquée aux solutions de méthoxyde de sodium, jusqu'à une concentration de 5,5 M. La fonction $H_M^{CH_3ONa}$, d'abord linéaire, s'incurve aux hautes concentrations.

Le tableau I rassemble les valeurs de pK_a trouvées pour les indicateurs dans les deux milieux.

TABLEAU I.

Indicateur.	pK_{CH_3OK}.	pK_{CH_3ONa}.	ΔpK_a.
Dinitro-2.4 diphénylamine	17,16	17,16	–
Dinitro-4.4′ diphénylamine	17,49	17,49	–
Dinitro-2.4 aniline	18,40	18,35	0,05
Nitro-4 diphénylamine	19,62	19,24	0,38
Dichloro-2.4 nitro-6 aniline	19,83	19,36	0,47
Nitro-2 diphénylamine	21,36	20,37	0,99
Orthonitraniline	22,30	21,45	0,85
Paranitraniline	22,40	21,67	0,77

Il est évidemment très surprenant qu'à partir de la dinitraniline, soit pour une concentration d'environ 2 M en méthoxyde, les mesures conduisent à attribuer des pK_a différents aux mêmes indicateurs dans des milieux aussi semblables. Jusqu'à ce jour, l'absence de mesures effectuées dans les solutions concentrées de CH_3ONa avec ce type d'indicateurs avait

caché cette divergence. Si nous récrivons le schéma de l'ionisation de tels indicateurs, en tenant compte de la solvatation des diverses particules il vient



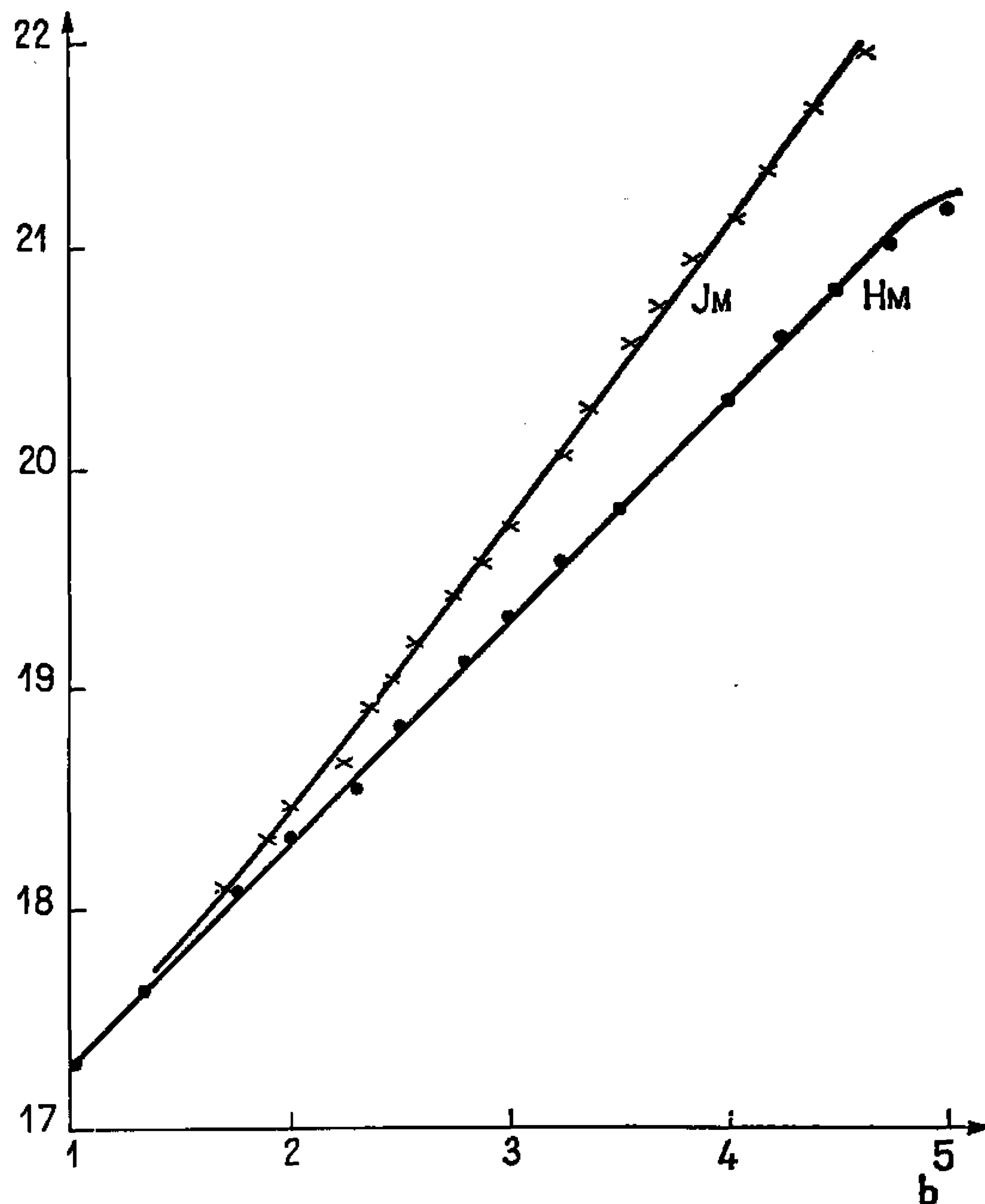
$$\mathrm{AH} + (t+q+1)\,\mathrm{CH_3OH} \rightleftarrows \mathrm{A^{\ominus}},\, t\mathrm{CH_3OH} + \mathrm{CH_3OH_2^{\oplus}},\, q\mathrm{CH_3OH}.$$

Le produit ionique correspond à l'équilibre



$$(p+q+2)\,\mathrm{CH_3OH} \rightleftarrows \mathrm{CH_3O^{\ominus}},\, p\mathrm{CH_3OH} + \mathrm{CH_3OH_2^{\oplus}},\, q\mathrm{CH_3OH},$$

p et q étant les indices de solvatation des ions $CH_3O^{\ominus}$ et $CH_3OH_2^{\oplus}$, t, la différence de solvatation entre les particules ionique et moléculaire. Par le



Fonctions d'acidité H_M et J_M dans le méthoxyde de sodium.

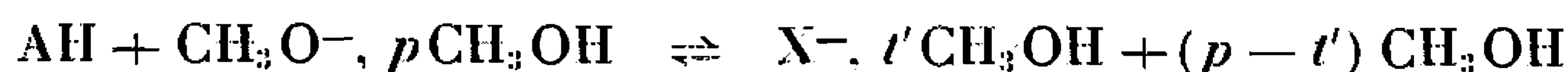
calcul, on tire l'expression de H_M :

$$H_M = pK_s + \log[\mathrm{CH_3O^-}] + (t-p-1)\log(\mathrm{CH_3OH})_{\text{libre}} + \log\frac{\gamma_{\mathrm{AH}}\,\gamma_{\mathrm{CH_3O^{\ominus}}}}{\gamma_{\mathrm{A^{\ominus}}}\,\gamma_{\mathrm{CH_3OH}}^{p+1-t}}.$$

En se plaçant à la demi-ionisation d'un même indicateur dans les deux milieux, ΔpK_a se réduit à ΔH_M et cet écart provient vraisemblablement de l'inégalité des termes en $(t-p-1)\log(\mathrm{CH_3OH})_{\text{libre}}$. Les termes en $\log\gamma$ peuvent être raisonnablement négligés et la différence $\Delta\log c$ est très minime. De nombreux calculs inspirés de la méthode de Bascombe et Bell [4] concernant la fraction de méthanol libre (solvatation de CH_3O^- et du cation) et les pentes des courbes $H_M - pK_s - \log c = f[\log(\mathrm{CH_3OH})]$

linéaires sur une certaine étendue, nous incitent à penser à une influence considérable des paires d'ions dans les solutions de méthoxydes, qui expliquerait les différences de pK_a de manière satisfaisante; en milieu très concentré, la disparition du solvant « libre » complique encore le phénomène et cette étude fera l'objet d'un nouveau mémoire très détaillé.

Indicateurs antibasiques. — Cette série d'indicateurs, dont l'équilibre d'ionisation s'écrit



$$AH + CH_3O^-, p\,CH_3OH \rightleftharpoons X^-, t'\,CH_3OH + (p - t')\,CH_3OH$$

conduit à l'expression de la fonction d'acidité

$$J_M = pK_s + \log[CH_3O^-] + (t' - p)\log CH_3OH + \log \frac{\gamma_{CH_3O^\ominus}\gamma_{AH}}{\gamma_{X^\ominus}\gamma_{CH_3OH}^{p-t'}}.$$

Le coefficient du terme en $\log[CH_3OH]$ n'étant pas identique à celui figurant dans H_M nous incite à prévoir la nécessité d'une autre fonction d'acidité J_M relative à ces indicateurs se confondant avec H_M en milieu dilué.

L'étude d'un certain nombre d'indicateurs de ce type a déjà été faite en milieu peu concentré de CH_3OK et CH_3ONa et les équilibres apparaissent suivre H_M [1]. Avec les acides plus faibles utilisés dans ce travail, nous constatons aussi que, dans les solutions de méthoxyde de potassium, la fonction H_M rend parfaitement compte des équilibres correspondants aux diverses ionisations.

TABLEAU II.

Indicateur utilisé.		pK_{CH_3OK}	pK_{CH_3ONa}
Dinitro-2.6 anisole.	I (deg. acidité).......	19,00	18,91
	II »	20,78	18,91
Dinitro-2.4 anisole.	I »	19,60	19,67
	II »	22,24	20,54
Trinitroanisole	II »	20,17	19,40
	III »	22,66	20,50
Dinitro-2.4 aniline :	II »	21,32	20,46

Dans le méthoxyde de sodium, la concordance observée en milieu dilué disparaît, le procédé d'extrapolation ne s'applique plus et nécessite la construction d'une fonction J_M. La similitude totale des spectres du dinitro-2.6 anisole dans les deux milieux nous a permis, connaissant les coefficients d'absorption de déterminer, à l'aide du tracé $\log|X^-|/|AH| = f(b)$ une valeur suffisamment précise du pK_a de la première ionisation de cet indicateur. Nous constatons en effet que le tracé de cette courbe ne s'éloigne encore que très peu du parallélisme des indicateurs protoniques. Les premières valeurs de J_M sont déterminées à l'aide de $J_M = pK_a + \log|X^-|/|AH|$ et il est facile de la prolonger en considérant la première acidité du dinitro-2.4 anisole. Le procédé d'extrapolation $1/\varepsilon - \varepsilon_m = f(j_m)$ s'applique très bien

et, comme dans CH_3OK, cette fonction J_M, différente de celle de Rochester ([5]), convient aussi aux équilibres correspondants aux diverses ionisations. Le tableau II rassemble les valeurs de pK_a dans les deux milieux, et la figure montre les allures respectives de H_M et J_M dans le méthoxyde de sodium. Comme pour les indicateurs protoniques nous remarquons une nette divergence entre les pK_a déterminés dans les deux milieux.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

([1]) R. Schaal et G. Lambert, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 1164.
([2]) F. Peuré et R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2636.
([3]) F. Terrier et R. Schaal, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5567.
([4]) K. N. Bascombe et R. P. Bell, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 1957, p. 158.
([5]) C. H. Rochester, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2404.

(*Laboratoire de Chimie IV*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la pyrolyse sous argon du formiate de fer II dihydraté.* Note (*) de Mme **Colette Malard** (1), présentée par M. Paul Pascal.

La pyrolyse sous argon du formiate de fer II dihydraté conduit successivement à deux variétés de formiate anhydre et, suivant la température finale, à un mélange d'oxydes, de carbures de fer II et de fer métallique.

Lors de la pyrolyse sous hydrogène du formiate de fer II dihydraté (2), nous avons décelé des phases intermédiaires nouvelles, toujours obtenues en mélange avec les produits de départ ou de décomposition. Cette étude a été reprise (3) sous un gaz neutre, l'argon, pour éliminer l'action de l'hydrogène. Nous avons pu ainsi isoler les phases solides successives de la décomposition et déterminer pour chacune d'elles les meilleures conditions de préparation.

La décomposition par pyrolyse, soit à vitesse de chauffe croissante, soit isotherme, a été suivie par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et analyse thermomagnétique. Les différentes phases solides ont été analysées chimiquement et identifiées aux rayons X ou à l'infrarouge. Lorsque cela était nécessaire, l'argon a été purifié en continu par passage à 800° sur des copeaux de Zr-Ti 50 %.

A vitesse de chauffe croissante *figure* la courbe de thermogravimétrie présente deux paliers : le premier correspond au sel anhydre, le second a même composition globale que le protoxyde de fer. Les courbes d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermomagnétique montrent en particulier l'existence de transformations sur les paliers. Ces deux techniques se recoupent avec précision. Elles permettent d'observer, après la déshydratation :

a. une transformation à l'état anhydre : pic endothermique et discontinuité dans la variation de l'aimantation;

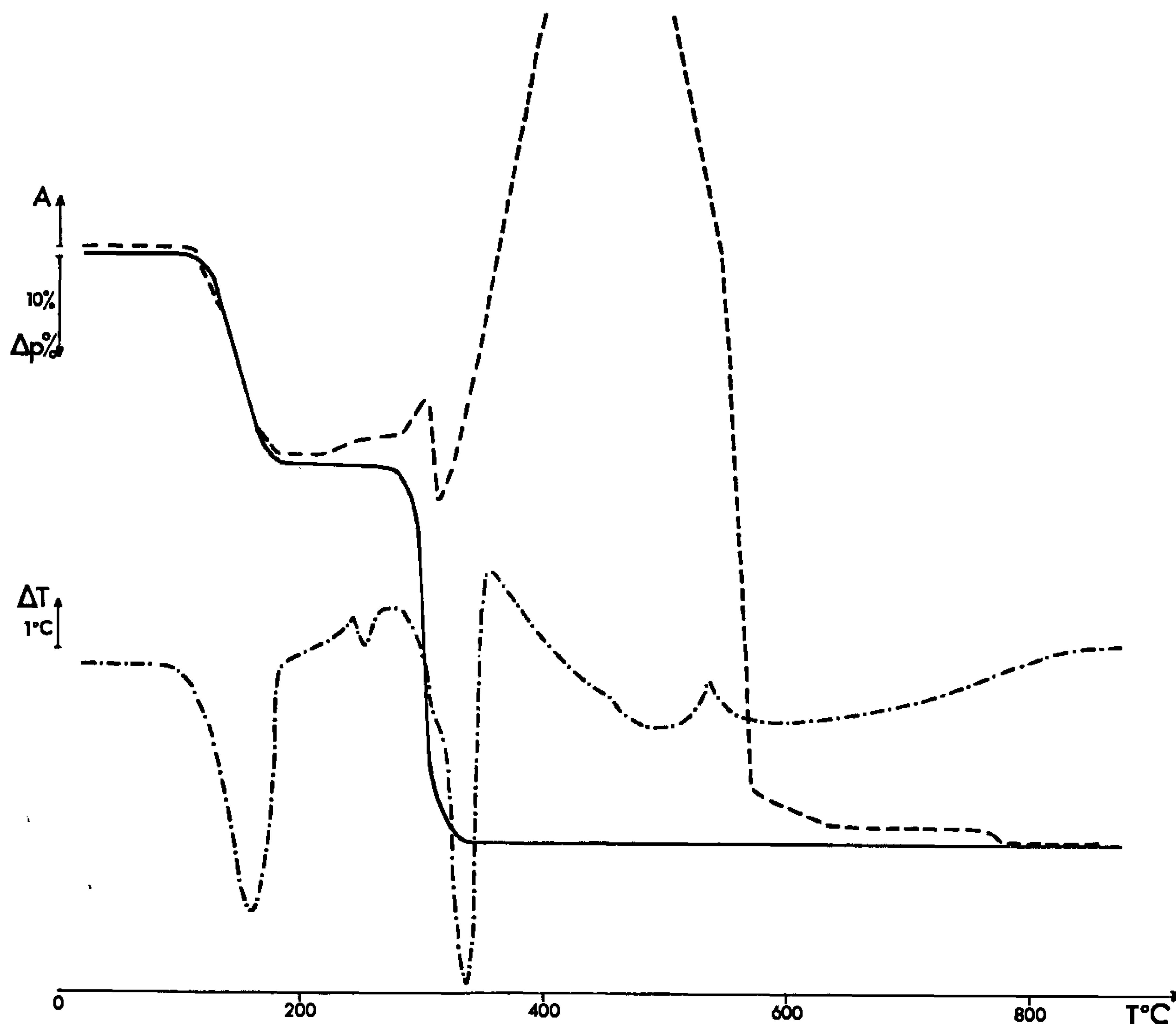
b. la possibilité de formation de plusieurs composés au cours de la décomposition du sel anhydre : pic endothermique accidenté et brusques augmentations de l'aimantation;

c. l'évolution du protoxyde de fer, très facilement suivie par analyse thermomagnétique (4). On note le passage du protoxyde à l'oxyde Fe_3O_4 et au fer, le point de Curie de Fe_3O_4, la recombinaison en protoxyde et le point de Curie du fer. Chacune de ces transformations est également visible sur la courbe d'analyse thermique différentielle.

Nous avons pu isoler deux variétés de formiate de fer II anhydre. La forme α, qui apparaît immédiatement après la déshydratation, s'obtient facilement pure. C'est la seule variété signalée dans la littérature (5). Une transformation allotropique conduit à la forme β. Celle-ci est le plus

souvent recueillie mélangée à la forme α ou à son produit de décomposition. L'analyse thermomagnétique s'est révélée la méthode la plus sensible pour délimiter le domaine de stabilité de cette forme β et de ce fait pour l'isoler.

De nombreux essais de chauffages isothermes compris entre 170 et 260° montrent que la formation de formiate anhydre β est rapidement suivie



Pyrolyse sous argon du formiate de fer II dihydraté.
——— thermogravimétrie;
—·— analyse thermique différentielle;
– – – analyse thermomagnétique.

de sa décomposition. Par exemple, pour un chauffage isotherme à 190°, on a après 22 h du formiate anhydre α qui, au bout de 65 h se trouve mélangé avec la variété β; ensuite s'amorce la décomposition qui n'est pas terminée après 165 h. L'analyse chimique des deux formes α et β correspond bien au formiate anhydre :

Théorie (%) : Fe 38,29; H 1,38; C 16,48; O 43,88.
Forme α (%) : Fe 38,00; H 1,50; C 16,30; O 44,30.
Forme β (%) : Fe 38,20; H 1,61; C 16,09; O 44,20.

Les diagrammes de poudre aux rayons X sont très différents et permettent de les identifier :

Forme α ([5]). — I : FF, *d* (Å) : 5,83; F 4,10; fff 3,76; fff 3,63; f 3,24; ff 2,97; ff 2,91; f 2,69; F 2,60; ff 2,56; fff 2,32; ff 2,29; f 2,20; ff 1,97; ff 1,94; f 1,840; ff 1,801; ff 1,779; fff 1,657; ff 1,596; fff 1,568; fff 1,540; fff 1,485; fff 1,455; ....

Forme β. — I : fff, *d* (Å) : 7,56; fff 7,15; f 6,63; F 6,32; FF 6,21; FFF 6,00; fff 5,73; fff 5,51; fff 5,44; fff 5,35; ff 5,08; fff 4,99; ff 4,49; ff 4,17; fff 3,99; fff 3,96; fff 3,93; ff 3,84; fff 3,70; fff 3,65; fff 3,54; ff 3,44; fff 3,36; fff 3,32; ....

Notons que les spectres dans l'infrarouge, pris dans le nujol, de 700 à 4 000 cm^{-1}, donnent exclusivement les six bandes caractéristiques des formiates ([6]) (tableau I).

TABLEAU I.

Spectres infrarouges des formiates de fer II.

Fréquences en cm^{-1}.

$Fe(HCO_2)_2, 2H_2O$.	$Fe(HCO_2)_2\,\alpha$.	$Fe(HCO_2)_2\,\beta$.	Attributions.
756	775	780	ν_3
830	800	800	»
1 136	1 040	–	ν_6
1 190	–	–	»
1 355	1 335	1 320	ν_1
1 370	–	1 360	»
1 382	1 395	1 370	ν_5
1 395	–	1 390	»
1 563	1 580	1 585	ν_4
1 666	–	1 650	$2\nu_3$
2 322	2 320 ?	2 320 ?	–
2 742	2 670 ?	2 650 ?	–
–	2 790 ?	2 720 ?	–
2 885	2 880	2 870	ν_2
3 220	–	–	–
3 373	–	–	H_2O

La complexité de la décomposition du formiate anhydre β *figure* s'est vue confirmée par l'analyse aux rayons X des résidus obtenus par trempe. En premier, apparaît la variété d'oxyde de fer II, précédemment citée [([2]) et ([7])], de structure différente de la variété habituellement stable de protoxyde, puis le protoxyde normal lui-même. Les diagrammes de poudre correspondants au palier thermogravimétrique final donnent le mélange de ces oxydes de fer II. Au fur et à mesure de l'élévation de la température, ce mélange subit les transformations décrites plus haut. Suivant les températures de trempe, il apparaît Fe_3O_4 et Fe, puis le protoxyde normal.

L'analyse thermomagnétique, effectuée immédiatement sur les résidus obtenus par trempe au début du palier final, nous a permis de parfaire leur connaissance. On constate la présence de carbure de fer $Fe_2C\chi$ et

d'oxyde de fer II. Le carbure n'est pas détecté aux rayons X, mais cette observation confirme des résultats antérieurs ([2]) : nous avions trouvé du carbone non libre en quantité voisine de 1,5 %. Le carbure Fe_2C se transforme en Fe_3C et C vers 300°. Ce phénomène est facilement identifiable par analyse thermomagnétique ([8]). Nous l'avons constaté au cours de cycles thermiques successifs. La composition du résidu analysé dépend très largement de la programmation au refroidissement. C'est ainsi que nous avons des courbes d'analyse thermomagnétique identiques à celle de Franklin, Mulclawer et Flanders ([9]) sur des échantillons portés à 800° et refroidis lentement. Le protoxyde a eu le temps de se transformer totalement en Fe_3O_4 et Fe, le carbure de fer II en carbure de fer III et carbone.

Cette étude nous a permis d'isoler une nouvelle variété de formiate de fer II anhydre (la forme β) et de préciser la nature des produits de décomposition.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Madeleine Bonnet.

(2) J. AMIEL et Mme C. MALARD, *Reactivity of Solids* (*5th International Symposium*, Munich, 1964; Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965, p. 614).

(3) J. L. DORÉMIEUX et A. BOULLE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3184.

(4) Mme A. MICHEL, J. BÉNARD et G. CHAUDRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1944, p. 175.

(5) E. F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 76, 1953, p. 1.

(6) J. LECOMTE, *Cahiers de Physique*, 17, 1943, p. 1; K. B. HARVEY, B. A. MORROW et H. F. SHURVELL, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 1181; C. J. H. SCHUTTE et K. BUIJS, *Spectrochimica Acta*, 20, 1964, p. 187; J. D. DONALDSON, J. F. KNIFTON et S. D. ROSS, *Spectrochimica Acta*, 20, 1964, p. 847.

(7) F. LIHL, *Monatsh. Chem.*, 81, 1950, p. 632.

(8) L. J. E. HOFER, E. M. COHN et C. PEEBLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 189.

(9) A. D. FRANKLIN, L. MULDAUER et P. FLANDERS, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 340.

(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'hexaborure de potassium.* Note (*) de MM. **Roger Naslain** et **Jean Étourneau**, transmise par M. Paul Pascal.

Un borure de potassium a été préparé pour la première fois par action du potassium sous pression sur le bore α. De formule KB_6, il possède une symétrie cubique avec un paramètre $a = 4{,}2325 \pm 0{,}0005$ Å et le groupe spatial P m 3 m : c'est le premier borure de type CaB_6 correspondant à un élément monovalent. Sa dissociation débute à 750°C, au-delà de 1000°C elle donne naissance au bore β. Quelques propriétés physiques ont été mises en évidence.

La mise au point d'une méthode de préparation d'un bore à la fois très pur et très réactif et l'utilisation d'une technique de synthèse à haute température sous pression de sodium ont permis récemment d'isoler un premier binaire alcalin pur, de formule NaB_6 (P. Hagenmuller et R. Naslain [(1), (2)]. Alors que P. Blum et F. Bertaut avaient réussi à obtenir par électrolyse ignée des borures ternaires de sodium de formules $Na_xBa_{1-x}B_6$ et $Na_xTh_{1-x}B_6$, tous les essais de préparation d'un borure de potassium binaire ou ternaire s'étaient avérés infructueux (3). On pouvait espérer qu'une synthèse analogue à celle que nous avions utilisée pour NaB_6 permettrait la préparation d'un borure de potassium, la forte tension de vapeur saturante du potassium à haute température entravant une éventuelle dissociation.

Nous avons donc fait réagir le potassium sur le bore avec un excès d'alcalin dans un réacteur en fer doux protégé intérieurement par un creuset de molybdène et scellé sous argon. La réaction débute à 1100°C, elle n'est complète à 1150°C qu'après 12 h de chauffe, à 1200°C qu'au bout de 6 h; à 1200°C la pression de potassium en équilibre avec le métal

TABLEAU I.

KB_6 (CuK_α).

h, k, l.	*d*(Å).	I_o.	I_c.	*h, k, l.*	*d*(Å).	I_o.	I_c.
1 0 0	4,23	3	3	4 1 1 / 3 3 0	0,9976	11	11
1 1 0	2,993	100	100	3 3 1	0,9701	<2	1
1 1 1	2,443	50	43	4 2 0	0,9464	6	6
2 0 0	2,116	29	24	4 2 1	0,9236	13	13
2 1 0	1,893	39	34	3 3 2	0,9024	7	6
2 1 1	1,728	6	6	4 2 2	0,8639	<2	1
2 2 0	1,496	5	4	4 3 0 / 5 0 0	0,8465	<1	0,5
2 2 1 / 3 0 0	1,4108	36	31	5 1 0 / 4 3 1	0,8300	20	26
3 1 0	1,3384	22	20	3 3 3 / 5 1 1	0,8145	17	19
3 1 1	1,2761	7	6	5 2 0 / 4 3 2	0,7859	31	36
2 2 2	1,2218	–	<1				
3 2 0	1,1739	4	3				
3 2 1	1,1311	7	7				
4 0 0	1,0581	3	4				
4 1 0 / 3 2 2	1,0265	9	9				

est d'environ 18 atm. Si le sodium semblait réagir indifféremment avec les deux variétés α et β du bore, le potassium ne se combine aux températures considérées qu'avec la variété α préparée à basse température (700°C). Après ouverture du réacteur le potassium en excès est distillé à 300°C sous vide de 10^{-5} torr. L'observation microscopique montre que le résidu de couleur gris noir est constitué de cristaux cubiques dont l'arête est voisine de 0,05 mm.

Après attaque de la phase obtenue par l'acide nitrique dilué à 40°C ou par le mélange sulfonitrique à ébullition, le bore est dosé potentiométriquement et le potassium par photométrie de flamme.

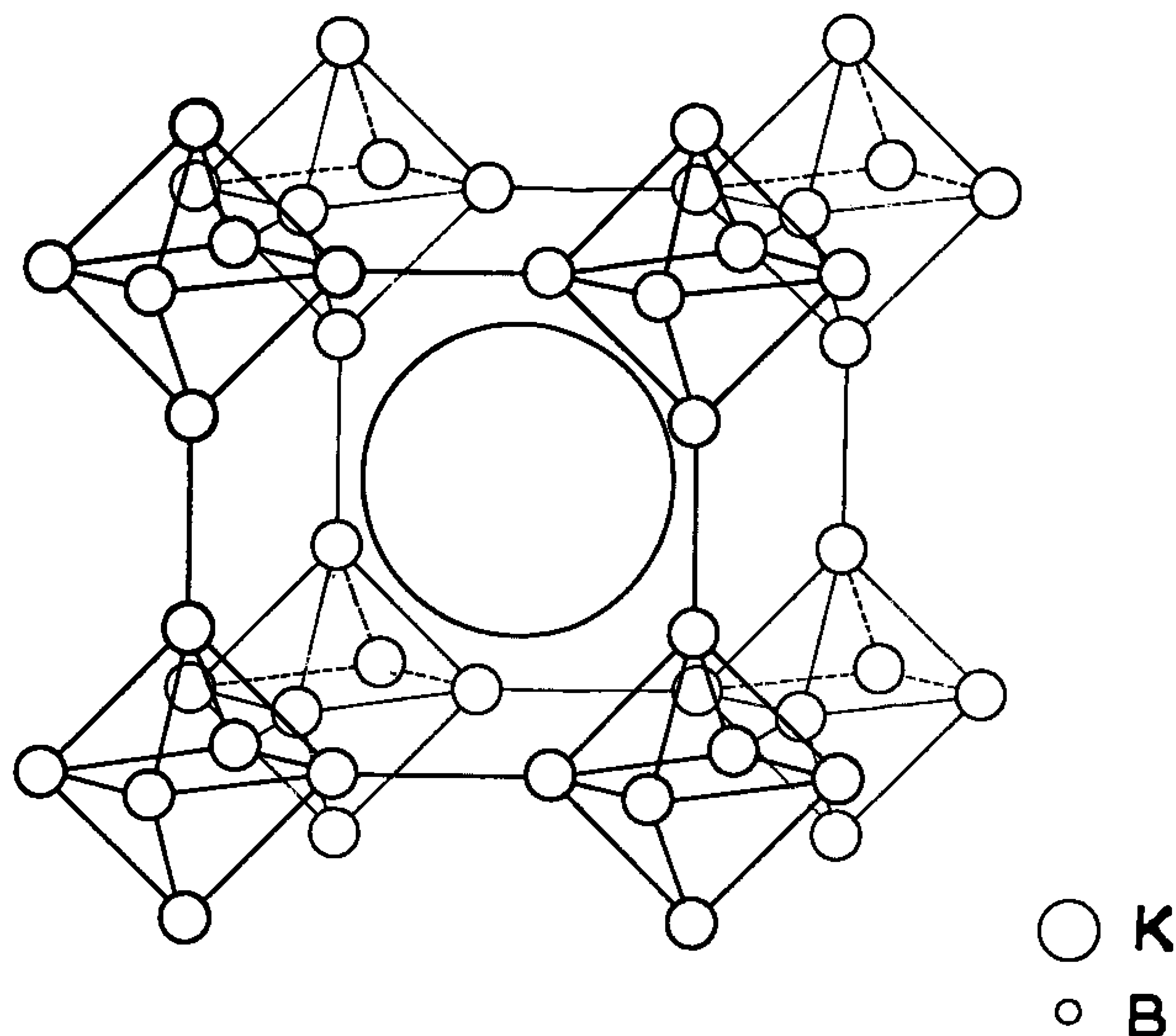


Fig. 1.

L'analyse chimique et l'étude radiocristallographique montrent que le produit obtenu est un hexaborure, présentant de faibles écarts à la stœchiométrie avec déficit en potassium.

Le spectre Debye-Scherrer réalisé à l'aide du rayonnement K_α du cuivre, indexé au tableau I, permet de conclure que KB_6 est isotype de CaB_6, dont la structure a été déterminée par M. von Stackelberg et F. Neumann [4].

La maille cubique comporte un seul motif KB_6, le groupe d'espace étant $P\,m\,3\,m$. L'atome métallique occupe le centre du cube, le bore possédant les coordonnées réduites $\pm (u, 0, 0)$, $\pm (0, u, 0)$ et $\pm (0, 0, u)$. Les atomes de bore groupés en octaèdres aux sommets du cube forment un squelette rigide tridimensionnel; chaque atome de bore est lié à quatre atomes de bore de l'octaèdre qui lui est propre et à un atome de bore de l'octaèdre voisin (*fig.* 1). Le paramètre de la maille, déterminé par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay, est égal à $4{,}2325 \pm 0{,}0005$ Å

pour une composition stœchiométrique. Une méthode de L. Pauling et S. Weinbaum permet de déterminer la valeur de la coordonnée réduite u, en comparant les intensités de couples de raies de diffraction X correspondant à $h^2 + k^2 + l^2 = 11$, 14, 17, 20 ou 22 ([5]). La figure 2 montre que la valeur obtenue pour KB_6 ($u = 0,2916 \pm 0,0006$) est très voisine de celle proposée par L. Pauling et S. Weinbaum pour CaB_6 ($u = 0,293 \pm 0,001$) et de la valeur théorique ($u = 0,2929$) qui rend chaque atome de bore équidistant de ses cinq voisins. La distance B-B correspondante est 1,76 Å.

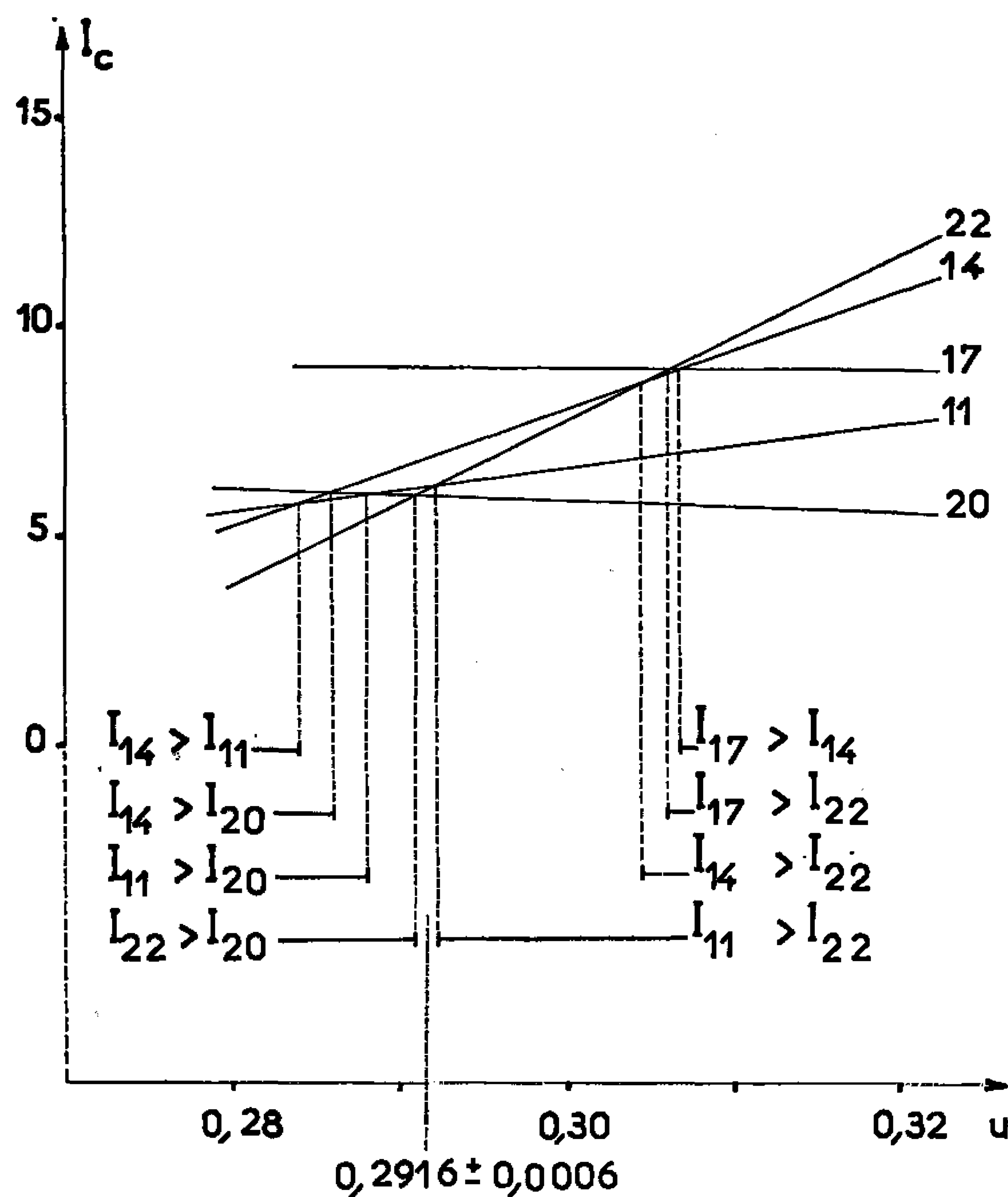


Fig. 2.

Le potassium est le premier élément monovalent donnant un hexaborure de type CaB_6. Dans une étude théorique récente, H. C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts aboutissaient à la conclusion que dans les réseaux de ce type chaque atome inserré devait céder deux électrons pour assurer avec les électrons $2s^2p$ du bore la stabilité de l'édifice cristallin ([6]). L'existence d'un hexaborure de potassium stable infirme évidemment cette hypothèse.

KB_6 est stable jusqu'à 750°C sous un vide de 10^{-6} torr. Au-dessus de cette température, l'analyse radiocristallographique indique une faible diminution du paramètre ($4,2319 \pm 0,0003$ à $4,2302 \pm 0,0003$ Å) liée à la formation de lacunes de potassium. A 1000°C, le résidu de la thermolyse est le bore β, qui se forme ainsi à température exceptionnellement basse.

La résistance aux agents chimiques, propriété caractéristique des hexaborures de type CaB_6 due à leur structure d'insertion, se retrouve pour le composé du potassium. KB_6 n'est pas hydrolysable même en milieu chlorhydrique concentré. Il n'est sensible à l'action de l'oxygène qu'au-dessus de 500°C.

La densité théorique de KB_6 ($d = 2{,}276$) est en accord satisfaisant avec la densité mesurée par poussée hydrostatique ($d = 2{,}290 \pm 0{,}005$).

KB_6 présente entre 100 et 300°K une faible conductivité électrique (de l'ordre de $10^{-1}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 300°K) qui augmente avec la température. Ce caractère semi-conducteur oppose KB_6 aux hexaborures MB_6 antérieurement préparés qui possèdent une conductivité métallique élevée, que S. Flodmark justifiait d'ailleurs théoriquement par une structure de bandes incomplètement occupées [7]. Entre 100 et 600°K, KB_6 présente un faible paramagnétisme ($\chi_{mol} = 150.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S.) pratiquement indépendant de la température. Ces propriétés nous incitent à admettre une certaine probabilité de présence des électrons $4s$ au voisinage du potassium.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) P. Hagenmuller et R. Naslain, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1294.
(2) P. Hagenmuller et R. Naslain, *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 2, 1965, p. 225.
(3) P. Blum et F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 81.
(4) M. von Stackelberg et F. Neumann, *Z. Phys. Chem.*, B, 19, 1932, p. 314.
(5) L. Pauling et S. Weinbaum, *Z. Kristallogr.*, 187, 1934, p. 181.
(6) H. C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts, *Proc. Roy. Soc.* (London), 224, 1954, p. 336.
(7) S. Flodmark, *Arkiv. Fysik*, 18, n° 4, 1960, p. 49.

*(Service de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des organomagnésiens dans l'hexaméthylphosphorotriamide (hexamétapol). Énolisation et alcoylation des cétones.* Note (*) de Mme **Jacqueline Fauvarque** et M. **Jean-François Fauvarque**, transmise par M. Paul Pascal.

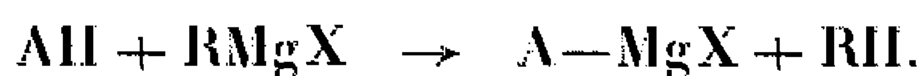
Les magnésiens dissous dans l'hexamétapol provoquent de façon dominante l'énolisation des cétones énolisables. Les énolates de magnésium ainsi obtenus peuvent être alcoylés avec de bons rendements.

L'hexamétapol a déjà été utilisé dans la chimie des organomagnésiens comme solvant facilitant la réaction de condensation [1] :



$$R'X + RMgX \rightarrow R{-}R' + MgX_2$$

et la réaction d'échange, hydrogène —MgX, avec les hydrocarbures à hydrogène mobile [2] :



$$AH + RMgX \rightarrow A{-}MgX + RH.$$

Ces réactions peuvent être interprétées en admettant que l'hexamétapol solvant basique, augmente le caractère anionique du radical organique.

Ce caractère ionique accentué des organomagnésiens dissous dans l'hexamétapol devrait se manifester dans d'autres réactions.

Ces magnésiens dissous dans l'hexamétapol sont obtenus de la façon suivante : on prépare le magnésien dans l'éther éthylique et l'on y ajoute l'hexamétapol, puis on élimine pratiquement tout l'éther par chauffage sous vide (50°C sous 18 mm de mercure). Les magnésiens symétriques sont bien solubles dans l'hexamétapol. Les magnésiens mixtes sont hétérogènes à température ordinaire. En effet, en ajoutant de l'hexamétapol à un magnésien bromé dans l'éther par exemple, il se produit d'abord une démixtion, puis $MgBr_2$, 2-hexamétapol précipite. La forme cristalline stable du bromure de magnésium dans l'hexamétapol pur est $MgBr_2$, 4-hexamétapol [3].

La solubilité de l'halogénure de magnésium est plus élevée à chaud qu'à froid, elle dépend du radical organique présent. Avec le magnésien bromé de butyle normal, on peut obtenir une solution homogène dans l'hexamétapol à 80°C de concentration environ molaire.

Nous avons repris dans l'hexamétapol une réaction des magnésiens déjà étudiée dans notre laboratoire au sein d'autres solvants. C'est la réaction sur les cétones, plus particulièrement la diisopropylcétone [4].

Pour les cétones énolisables, nos expériences ont montré que :

— La réduction est pratiquement inexistante.

— La réaction dominante est l'énolisation.

— Avec un magnésien soigneusement préparé à l'abri de l'oxygène, seuls les magnésiens méthylés et les magnésiens symétriques peu encombrés donnent de l'addition. (Les résultats peuvent être différents en présence d'alcoolates de magnésium; l'étude quantitative du phénomène est en cours.)

— Une élévation de température et un excès de magnésien favorisent la réaction d'addition.

Nous rapportons ici quelques expériences effectuées à 80°C en additionnant un équivalent de diisopropylcétone à deux équivalents de magnésien de concentration environ molaire.

Les dosages ont été effectués par chromatographie en phase gazeuse avec de l'oxyde de butyle comme étalon interne; nous avons vérifié ainsi que nous récupérions plus de 90 % des produits de réaction.

L'énolisation a été vérifiée par mesure du dégagement gazeux, caractérisation du gaz obtenu et récupération de la cétone après hydrolyse.

Magnésien.	Énolisation.	Réduction.	Addition.
CH_3MgBr	33	0	66
EtMgBr	100	Tr.	Tr.
Et_2Mg	40	Tr.	60
n-Bu MgBr	100	0	Tr.
$(n\text{-Bu})_2Mg$	60	Tr.	40
i-Pr MgBr	100	0	0
$(i\text{-Pr})_2Mg$	100	0	0

Tr, traces juste détectables en chromatographie en phase gazeuse.
La précision des résultats est meilleure que 5 %.

L'absence de réduction constitue un phénomène important. La situation peut être très différente avec des cétones non énolisables. Dans les mêmes conditions *n*-Bu Mg Br réagit sur la benzophénone en donnant presque exclusivement de la réduction.

On constate donc que les magnésiens se conduisent très différemment dans l'hexamétapol et dans les éthers-oxydes ([5]).

Il apparaît qu'avec un magnésien mixte convenable dissous dans l'hexamétapol, il doit être possible d'énoliser complètement la plupart des cétones. Dans beaucoup de cas *n*-Bu Mg Br se recommande par sa solubilité assez bonne. L'énolisation est alors une réaction immédiate.

Nous indiquerons ici quelques pourcentages d'énolisation mesurés par le volume de butane dégagé à 85°C. Ces résultats sont obtenus par défaut, une petite partie du butane reste en solution dans l'hexamétapol à cette température.

Cétone.	% d'énolisation.
Butanone 2	75
Diméthyl-2.4 pentanone-3	>95
Cyclohexanone	>90

Nous avons mis à profit cette énolisation pour alcoyler les énolates obtenus. L'alcoylation se fait de préférence sur le carbone. Elle a pu être effectuée avec le sulfate, le tosylate et l'iodure de méthyle. Cette réaction est remarquable, car il n'était pas évident que les énolates de magnésium seraient suffisamment réactifs dans l'hexamétapol pour être alcoylés, ni que cette alcoylation se ferait sur le carbone de préférence.

Nous donnerons ici quelques résultats obtenus, avec des rapports molaires 1/1/1 par énolisation des cétones indiquées au moyen de *n*-Bu Mg Br dans l'hexamétapol à 80°C, suivie d'addition de sulfate de méthyle. La monoalcoylation est dominante. La réaction est rapide.

Un traitement du mélange réactionnel au bicarbonate, suivi d'entraînement à la vapeur, permet de récupérer au moins 80 % des produits de réaction en laissant les éthers d'énol formés intacts. Un traitement acide suivi d'extraction à l'éther permet de récupérer la totalité des produits formés.

Les pourcentages indiqués ont été obtenus par chromatographie en phase gazeuse.

Cétone.	Traitement.	Éther d'énol.	Cétone de départ récupérée.	Mono-alcoylation.	Dialcoyl-ation.
—C(=O)—	Acide	0	29	71	–
—C(=O)—	Basique	17	30	53	0,5
=O	»	4	22	51	22
=O	»	7	22	56	15

Le produit de monoalcoylation de la méthylcyclohexanone est constitué essentiellement par la gem-diméthylcyclohexanone.

Cette méthode d'alcoylation des cétones, simple et rapide, semble pouvoir être utilisable en synthèse. Nous en poursuivrons l'étude pour l'étendre à d'autres composés à hydrogène mobile. Nous déterminerons aussi les meilleures conditions expérimentales pour éviter la dialcoylation et l'alcoylation sur l'oxygène.

Ces résultats apportent un argument supplémentaire au mécanisme d'addition des magnésiens sur les cétones par complexation préalable du magnésien avec la cétone. Cette complexation est plus difficile dans un solvant plus basique comme l'hexamétapol, qui solvate plus fortement le magnésium.

En outre un magnésium symétrique moins « acide » serait moins fortement solvaté et s'additionnerait plus facilement.

Ces résultats vont également à l'encontre de l'hypothèse d'une attaque préalable du carbonyle par un carbanion, libre ou sous forme de paire d'ions, pour expliquer l'addition. Dans ce cas l'hexamétapol devrait favoriser l'addition.

Si les magnésiens dans l'hexamétapol donnent des carbanions, ceux-ci se conduisent donc simplement comme des bases énolisantes.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

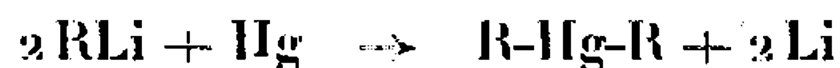
(1) J. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1888.
(2) Th. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2000.
(3) J. Fauvarque, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1964.
(4) R. Hamelin, *Comptes rendus*, 256, 1959, p. 1766; R. Hamelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 915; A. Kirrmann, M. Vallino et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1408.
(5) *Voir* entre autres J. Miller, G. Grégoriou et H. S. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3966.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au C. N. R. S., 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du mercure sur quelques composés organo-lithiens*. Note (*) de MM. **Gérard Beinert** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

Les organo-lithiens réagissent avec le mercure en donnant un organo-mercurique, lorsque le métal alcalin est lié à un atome de carbone primaire, secondaire, ou benzénique. Dans le second cas, il est cependant nécessaire qu'un noyau benzénique ne soit pas situé en α. Si le lithium est lié à un atome de carbone tertiaire, il ne s'échange pas avec le mercure.

La réaction d'échange entre le métal d'un organo-lithien et le mercure



$$2\,\text{RLi} + \text{Hg} \rightarrow \text{R-Hg-R} + 2\,\text{Li}$$

a été signalée sommairement par K. Ziegler [1], dans le cas des butyl- et benzyl-lithium. Nous l'avons nous-mêmes appliquée à des di-lithiens, tel que le dilithio-1.5 pentane, ce qui conduit à des polymères organo-mercuriques [2]. Afin de voir dans quelle mesure elle peut être généralisée, nous avons expérimenté un certain nombre de mono-organo-lithiens, RLi.

Les produits utilisés ont été purifiés soigneusement, et l'appareillage a été conçu de telle façon que l'oxygène et l'humidité se trouvent exclus, lorsque des organo-lithiens sont présents.

1. Cas d'un radical R primaire. — *a. Radical alkyle normal : butyle, pentyle, hexyle, dodécyle.* — L'organo-lithien se prépare par action du lithium sur une solution benzénique du bromure chlorure d'hexyle d'alkyle. Après filtration, on le dose sur une prise d'essai, par la méthode de Gilman. Le reste de la solution est agité pendant 24 h avec un grand excès de mercure. On décante, lave à l'eau, sèche sur chlorure de calcium, et évapore le solvant. La distillation fractionnée du résidu permet d'isoler le composé mercurique attendu.

Dans le cas du di-*n*-lauryl-mercure, un traitement un peu différent est nécessaire, car même dans un vide élevé, il n'est pas distillable sans décomposition. On l'obtient pur en précipitant sa solution benzénique par le méthanol, puis en faisant cristalliser le solide à plusieurs reprises, à — 10°, dans l'hexane.

b. Radicaux benzyle et phényl-éthyle. — La préparation du benzyl-lithium et du β-phényl-éthyl-lithium ne peut se faire par action directe de l'halogénure d'alkyle sur le lithium, car c'est la réaction de Wurtz qui se produit alors. On prépare les magnésiens respectifs dans l'éther, suivant le procédé classique, puis on agite avec du lithium. La formation de l'organo-lithien est lente; elle se traduit par l'apparition d'un précipité noir de magnésium et la coloration de la solution en rouge vif. Cette dernière, décantée puis agitée avec du mercure se décolore lentement. Au bout d'une semaine, elle n'évolue plus; on la décante, lave à l'eau, sèche, puis évapore. Dans le cas du di-benzyl-mercure, le résidu visqueux se solidifie à — 30°.

On le place sur un filtre en verre fritté, et tout en aspirant avec une trompe à eau, on le laisse revenir à la température ordinaire. Le produit, ainsi séparé d'un filtrat huileux, est recristallisé à plusieurs reprises dans l'éthanol, à — 30°.

Dans le cas du di-β-phényl-éthyl-mercure, nous n'avons pu isoler ce produit à l'état pur. Sa présence est établie par la formation de β-chloro-mercuri-phényl-éthane, à partir de la solution alcoolique du produit brut et de chlorure mercurique.

2. Cas d'un radical R secondaire : butyle secondaire, cyclo-hexyle, méthyl-phényl-méthyle, diphényl-méthyle. — Le butyl-lithium secondaire est préparé dans le benzène, et le cyclohexyl-lithium dans l'éther, à partir des chlorures correspondants. On poursuit le traitement comme précédemment. Le di-*n*-butyl-mercure secondaire est isolé par distillation. Il est plus difficile de purifier le di-cyclohexyl-mercure, car même sous un vide de 10^{-4} mm de mercure, ce produit ne passe pas sans décomposition partielle. Nous l'avons identifié par l'action du chlorure mercurique en solution alcoolique bouillante, qui donne le chloromercuri-cyclo-hexane.

L'α-phényl-éthyl-lithium doit être préparé par l'intermédiaire du magnésien. Sa solution dans l'éther, rouge intense, se décolore partiellement sous l'action du mercure. Après 15 jours d'agitation, nous n'avons isolé que le diphényl-2.3 butane. Comme on le trouve déjà après traitement par l'eau du produit de l'action de magnésium sur l'α-chloro-phényl-éthane, il faudrait une étude spéciale pour savoir s'il se forme aussi par action de l'organo-lithien sur le mercure. La préparation du lithien devrait, en particulier, être changée, car son dosage en présence du magnésien et de magnésium pulvérulent est délicate.

Le diphényl-méthyl-lithium est obtenu par action du naphtalène-lithium sur le diphényl-méthane, en solution dans le tétrahydrofuranne. L'agitation avec du mercure ne provoque pas ensuite de décoloration sensible.

3. Cas d'un radical R tertiaire : tertiobutyle, diméthyl-phényl-méthyle, triphényl-méthyle. — L'unique solvant utilisé est le tétrahydrofuranne. Le tertiobutyl-lithium s'obtient par action du chlorure de tertiobutyle sur le lithium. Cette solution jaune brune devient rouge par agitation avec du mercure; la recherche de ce métal sur une prise d'essai donne un résultat négatif.

Si l'on ajoute du naphtalène-lithium à une solution de phényl-2 chloro-2 propane, la température s'élève, mais la coloration foncée persiste. Par agitation avec du mercure elle vire au bleu foncé puis reste stable. Ici encore, nous avons constaté que la solution ne contient pas de composé mercurique, mais un produit qui pourrait provenir de l'action du naphtalène-lithium sur le composé halogéné : le diméthyl-2.3 diphényl-2.3 butane.

Le triphényl-méthyl-lithium s'obtient en faisant réagir le naphtalène-lithium sur le triphényl-méthane. Le mercure ne provoque ensuite aucune réaction décelable.

4. Cas d'un radical aromatique : phényle, para-tolyle, para-éthyl-phényle. — Les dérivés lithiés de ces radicaux se préparent par action du lithium sur leurs dérivés bromés, en solution dans l'éther. Après agitation avec du mercure, la solution est lavée à l'eau, évaporée, et le résidu est cristallisé dans un solvant convenable : le benzène pour le di-para-tolyl-mercure, l'éthanol pour les deux autres.

Nous donnons ci-dessous un tableau résumant les résultats, avec l'indication des rendements calculés à partir des halogénures.

Radicaux.	Rendements bruts (%).	Rendements en produits purs (%).	É ou F (°C/mm Hg).
Butyle »	37	33	111/20
Amyle »	29	18	135/12
Hexyle »	20	12	100/10⁻³
Dodécyle »	29	2,8	F 43
Benzyle	10	4,6	F 110
β-phényl-éthyle	31	–	–
Butyle secondaire	15	9,7	87/12
Cyclohexyle	25	–	–
Phényle	10	3,1	F 123,5
p-tolyle	29	15	F 230
p-éthyl-phényle	12	10	F 111

Action du gallium sur le butyl-lithium. — Une solution benzénique de butyl-lithium est agitée pendant une semaine, à 32°C, avec un grand excès de gallium (F 29°C). Par distillation sous pression réduite, nous avons isolé quelques gouttes d'un liquide organique contenant du gallium. Des essais portant sur des quantités plus importantes sont en cours.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) K. Ziegler, *Ber. Chem. Ges.*, 64, 1931, p. 445.

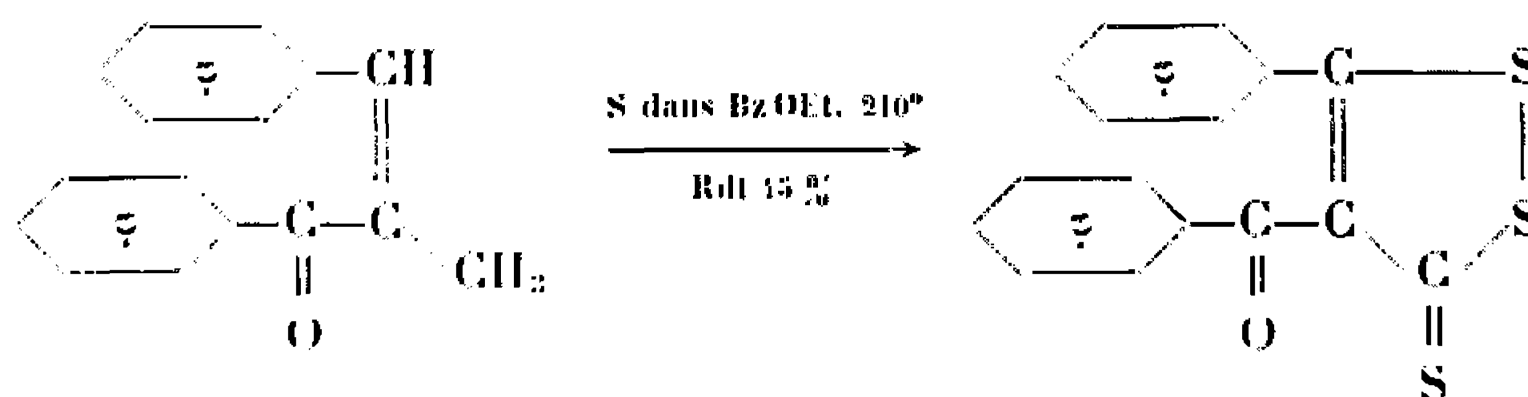
(2) G. Beinert et J. Parrod, *Comptes rendus*, 225, 1962, p. 2580; *Makromol. Chem.*, 70, 1964, p. 61.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

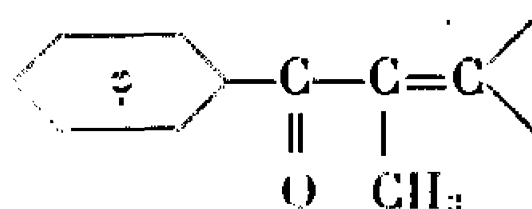
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action du soufre sur les dimercapto*-3.3 *propène*-2 *ones*-1 *et leurs dérivés substitués*. Note (*) de MM. **Joseph Brelivet** et **Jean Teste**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié l'action du soufre sur quelques dérivés du type dimercapto-3.3 propène-2 one-1. Ils ont obtenu dans chaque cas la dithiole-1.2 thione-3 à laquelle conduit précisément l'action déjà décrite du pentasulfure de phosphore sur le même composé.

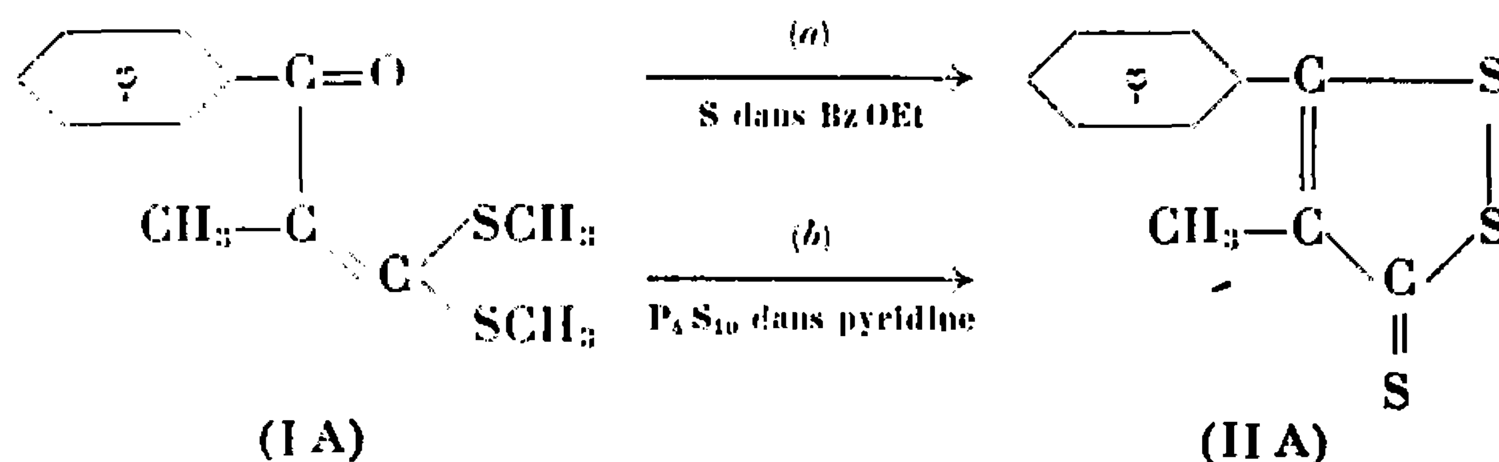
On sait ([1]) que le soufre réagit sur la méthyl-2 diphényl-1.3 propène-1 one-3 (α-méthyl-chalcone) tout en respectant la fonction cétone



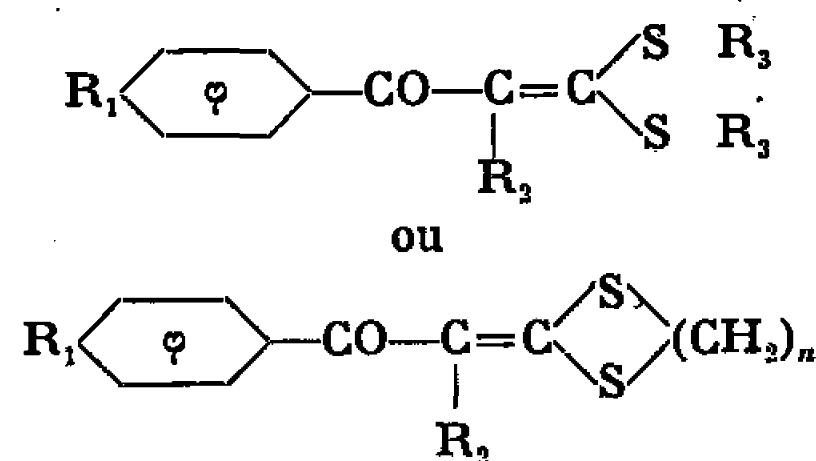
Il nous a semblé intéressant d'étudier dans des conditions similaires la sulfuration de cétones éthyléniques plus complexes, mais présentant, comme la diphényl-1.3 propène-1 one-3, l'enchaînement

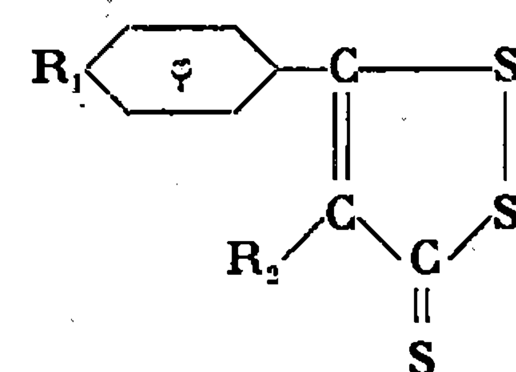


En premier lieu, nous avons soumis à l'action du soufre un composé décrit ([2]), la méthyl-2 bis-(méthyl-thio)-3.3 phényl-1 propène-2 one-1 (I A) : du produit de la réaction nous avons pu isoler une substance cristallisée qui a été identifiée à la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1.2 thione-3 (II A) déjà connue [([2]), ([3])] :



Or on sait déjà passer du composé (I A) à la dithiole-thione (II A), par l'action du pentasulfure de phosphore [réaction (*b*)] dans le benzène ou la pyridine ([2]); une telle réaction constitue d'ailleurs un procédé intéressant pour préparer les dithiole-1.2 thiones-3 [([2]), ([4]), ([5]), ([6])].





R$_1$.	R$_2$.	R$_3$ ou n.	N°	F (°C) (*) trouvé.	E trouvé (°C/mm Hg).	Littérature.	N°	F (°C) (*) trouvé.	F (°C) littérature.	Rdt %.
H	CH_3	CH_3	(I A)	–	132/0,1	116-117/0,05 (2)	(II A)	104-105 (éthanol 95°)	104-105 (2)	4
H	CH_3	2	(I B)	80 (benzène-éther de pétrole)	–	80 (2)	(II A)	Id.	Id.	5
H	C_2H_5	CH_3	(I C)	–	120/0,2	118/0,1 (2)	(II C)	54 (éthanol 95°)	58 (2)	6
H	H	φ–CH_2	(I D)	113 (benzène-éther de pétrole)	–	113 [(2), (4)]	(II D)	127 (acétone-acétate d'éthyle)	126 [(2), (4)]	4
H	H	H	(I E)	63	–	63 [(2), (4)]	(II D)	Id.	Id.	2
Cl	CH_3	CH_3	(I F)	25 (Rdt 50 %)	–	–	(II F)	115 (acétone-acétate d'éthyle)	–	1

(*) Déterminé au banc de Kofler.

On voit que dans la réaction (*a*), contrairement à notre attente, le carbonyle a été attaqué par le soufre alors que le groupement méthyle a été respecté; ce résultat semble montrer que le composé (I A) possède un très net caractère cétonique.

Nous avons ensuite fait agir le soufre sur plusieurs dimercaptopropénones diversement substituées, homologues du composé (I A). Dans chaque cas on a observé une réaction de même type (*a*), aboutissant à la dithiole-thione à laquelle conduit précisément l'action déjà décrite [(2), (4)] de P_4S_{10} sur le même composé (*b*).

Le tableau ci-après rassemble les résultats. Le rendement en dithiole-thione, dans le cas où l'on utilise le soufre, est très inférieur à celui obtenu avec P_4S_{10} par les auteurs cités [(2), (4)]; il semble que dans les conditions de température choisies les dimercapto-propénones substituées étudiées soient nettement moins stables que les cétones éthyléniques du type chalcone.

Partie expérimentale. — 20 g de la dimercapto-propénone substituée, préparée selon la méthode décrite [(2), (4)], sont mélangés à 40 g de soufre (fleur) et à 80 g de benzoate d'éthyle préalablement distillé sur P_2O_5.

Le mélange agité est porté à 200°, et cette température est maintenue pendant 1 h 15 mn sous agitation continuelle.

Le produit de la réaction prend peu à peu une teinte brun rouge foncé; on observe un dégagement gazeux assez important. En fin d'opération, on dilue le mélange encore tiède par 250 cm^3 d'oxyde d'éthyle. On laisse reposer 24 h et filtre le soufre précipité. La solution obtenue est traitée selon la méthode habituelle (7) : par addition de $HgCl_2$ en solution acétonique, on forme le complexe mercurique qui est filtré sous vide, et lavé au benzène. On élimine ainsi facilement les produits résineux résultant de la dégradation du composé de départ. Le complexe est ensuite décomposé par Na_2S en milieu aqueux, ensuite on épuise au benzène. La phase benzénique est lavée par une solution aqueuse de soude à 15 %, puis à l'eau, et séchée sur Cl_2Ca. On chasse le benzène au bain-marie, sous pression réduite. Il reste un solide rouge orangé qui est la dithiole-1.2 thione-3; on la recristallise dans un solvant convenable; si nécessaire, on chromatographie sur alumine, dans un mélange éther de pétrole-benzène.

L'identification des dithiole-thiones déjà connues a été effectuée par comparaison des points de fusion et épreuve du mélange avec un échantillon authentique, et par comparaison des spectres infrarouges.

Le composé (II F), non encore décrit, a été soumis à l'analyse élémentaire :

$C_{10}H_7ClS_3$: calculé %, C 46,40; H 2,72; S 37,16; trouvé %, C 45,89; H 2,81; S 36,71.

L'examen de son spectre infrarouge a confirmé son identité.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) J. Teste, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3601.
(2) A. Thuillier, *Thèse*, Caen, 1961.
(3) L. Legrand, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 327.
(4) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398.
(5) A. Pfister, *Thèse* 3e *cycle*, Caen, 1960.
(6) M. Saquet et A. Thuillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1582.
(7) N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 16, 1949, p. 840.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Collège Scientifique Universitaire, Le Bouguen, Brest, Finistère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation d'acétals α-acétyléniques ou α-alléniques.* Note (*) de M. **René Gelin**, Mme **Suzanne Gelin** et M. **André Arcis**, présentée par M. Georges Champetier.

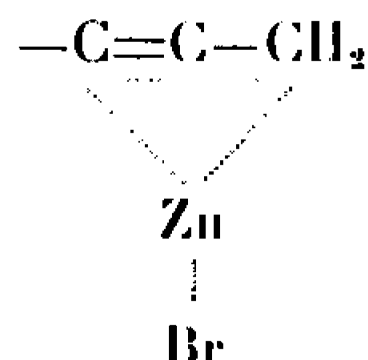
Par action de l'orthoformiate d'éthyle sur des bromures α-acétyléniques, on obtient un acétal β-acétylénique dans le cas du bromure de propargyle et des acétals α-alléniques pour d'autres bromures primaires α-acétyléniques.

Les aldéhydes β-acétyléniques sont des composés instables qui se résinifient en quelques minutes. Des dérivés stables de ces aldéhydes sont connus : les alcoxy-énynes et les acétals.

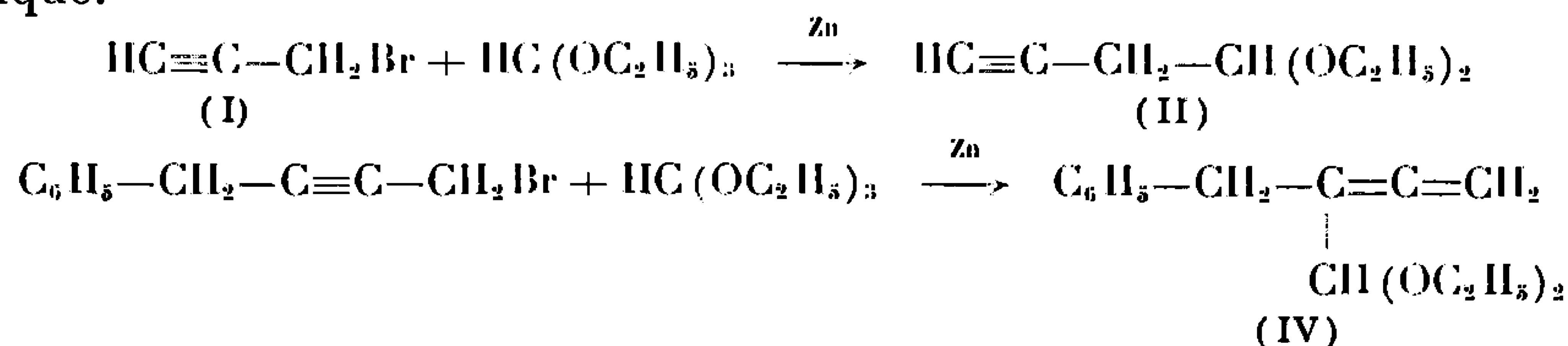
Les éthoxy-énynes sont obtenus à partir des acétals α-acétyléniques ([1]) ou par addition d'alcool sur le butadiyne ([2]). Le méthoxybuténync permet de préparer d'autres méthoxy-énynes. Des acétals β-acétyléniques ont été synthétisés par Durand ([3]) par action d'un acétal α-halogéné sur des dérivés alcalins acétyléniques.

En voulant préparer des acétals β-acétyléniques par action d'un bromure primaire acétylénique sur l'orthoformiate d'éthyle en présence de poudre de zinc nous avons obtenu des acétals alléniques (sauf dans le cas du bromure de propargyle (I) qui nous a bien donné le diéthoxy-1.1 butyne-3 (II) connu). Il y a eu transposition propargylique étudiée par Prévost et coll. ([6]).

L'organozincique intermédiairement formé a la structure suivante :



Dans le cas du bromure de propargyle, l'action de l'orthoformiate donne le dérivé acétylénique au lieu de l'allénique par transposition rétropropargylique.



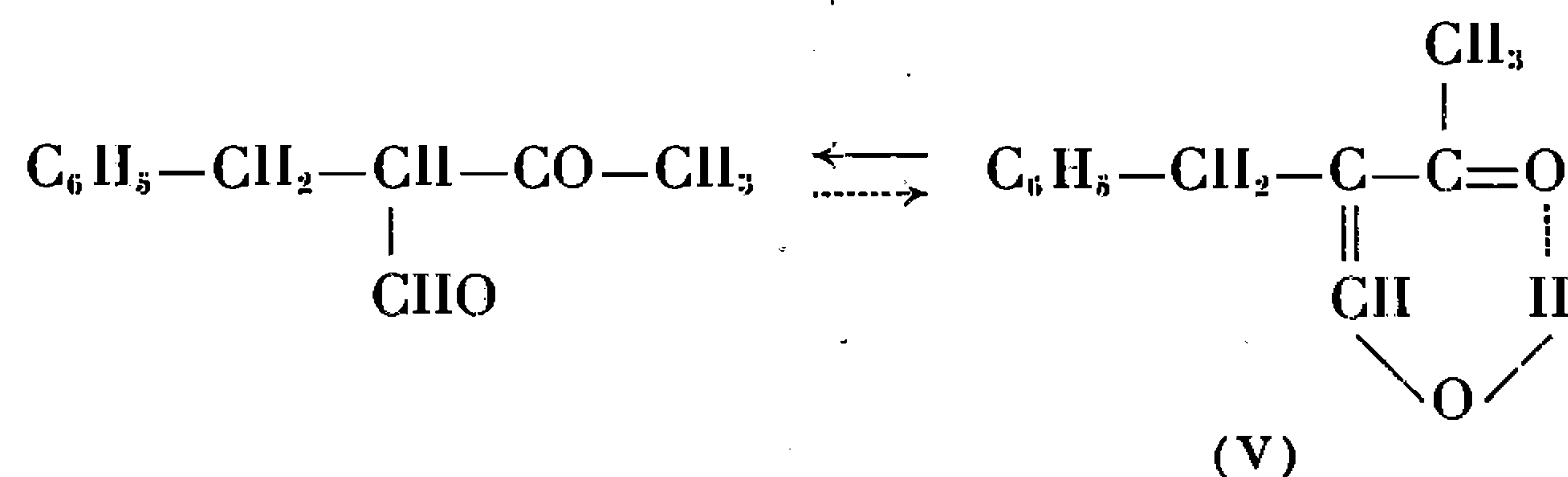
$$HC{\equiv}C{-}CH_2Br + HC(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{Zn} HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH(OC_2H_5)_2$$
(I) (II)

$$C_6H_5{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2Br + HC(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{Zn} C_6H_5{-}CH_2{-}C(CH(OC_2H_5)_2){=}C{=}CH_2$$
(IV)

La structure de (IV) est démontrée par spectroscopie infrarouge et R. M. N. (infrarouge : bande à 1950 cm^{-1}) (C=C=C) et par la transformation décrite ci-dessous :

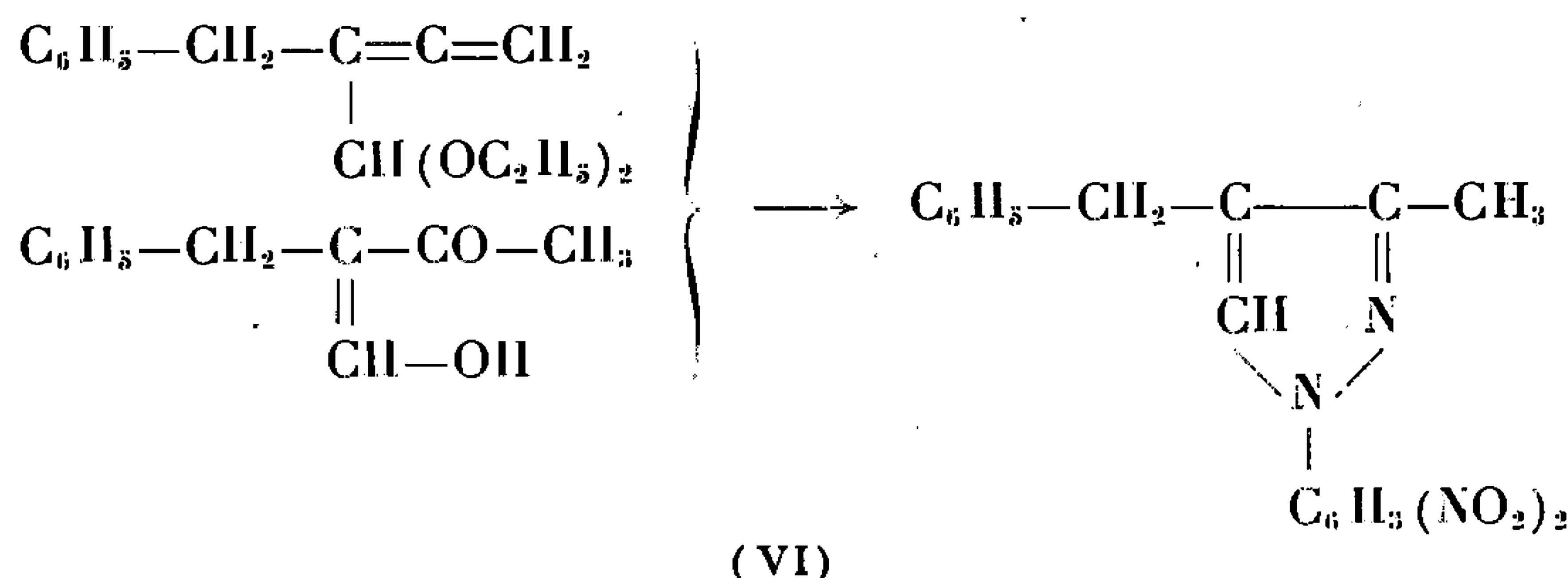
Pour libérer l'aldéhyde de l'acétal allénique nous l'avons soumis à l'hydrolyse acide et nous avons constaté une hydratation de l'allène en cétone. Nous avons obtenu l'α-benzyl acétylacétaldéhyde (V) déjà préparé par Rupe et Muller ([4]) et Roch ([5]).

Cet α-benzyl acétylacétaldéhyde a une structure entièrement énolisé et chélatée (coloration violette avec le chlorure ferrique et formation facile de chélate cuivrique, F 158°).



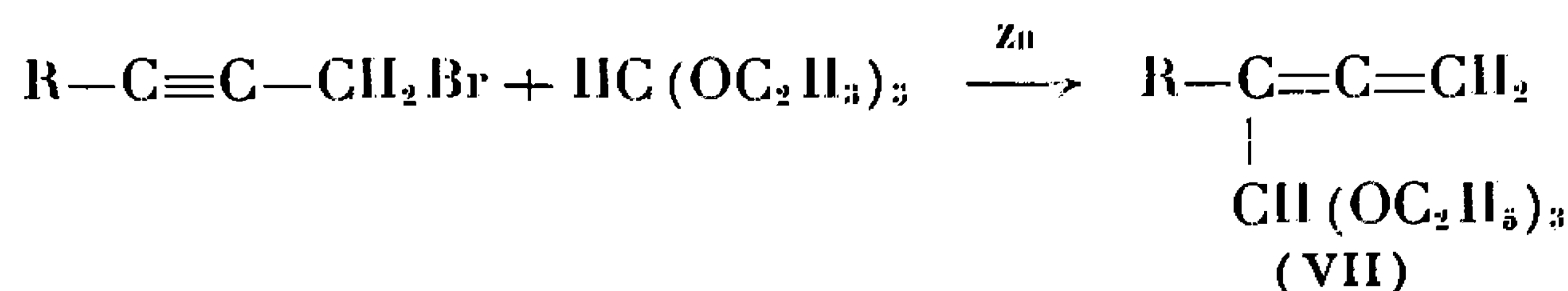
Spectre de R. M. N. : $-CH_3$ singulet à $2{,}06.10^{-6}$;
$-CH_2$ singulet à $3{,}56.10^{-6}$;
$-O-H$ doublet à 15.10^{-6} ;
$=CH-O$ doublet à $8{,}2.10^{-6}$.

L'action de la dinitrophénylhydrazine sur le benzylacétylacétaldéhyde, conduit à un composé solide, F 139° (alcool), jaune paille très clair qui est un pyrazole (VI). On obtient ce même pyrazole en faisant agir la dinitrophénylhydrazine sur l'acétal allénique (IV) en milieu acide.



Spectre de R. M. N. : $-CH_3$ singulet à $2{,}25.10^{-6}$;
$-CH_2-$ singulet à $3{,}89.10^{-6}$.

D'autres bromures primaires aliphatiques α-acétyléniques ont également été condensés sur l'orthoformiate d'éthyle et ils donnent aussi naissance à des acétals alléniques :



(VII *a*) $R = C_5H_{11}$; (VII *b*) $R = (CH_3)_2CH-CH_2$.

L'action de la dinitrophénylhydrazine donne la DNPH de l'aldéhyde allénique, sans hydratation. Nous n'avons pas pu libérer ces aldéhydes aliphatiques.

Mode opératoire. — A 80 g de poudre de zinc activé par un peu de chlorure mercurique recouvert de 50 ml de THF anhydre, à l'ébullition, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,2 mole du bromure acétylénique

et 0,3 mole d'orthoformiate d'éthyle dans 200 ml de THF. Après les traitements habituels, on isole les acétals :

Diéthoxy-1.1 butyne-3, Rdt 27 %; $É_{17}$ 65 à 70°, litt. (3) : $É_{12}$ 51°.

DNPH du butyne-3 al, F 130°; $\lambda_{max}^{éthanol}$ 204 (ε = 22 200); 250 (ε = 16 500); 371 (ε = 28 200).

Diéthoxy-1.1 benzyl-2 butadiène-2.3 (IV), Rdt 40 %; $É_{0,3}$ 92-94°; n_D^{25} 1,5109; d_4^{25} 0,972.

Diéthoxy-1.1 pentyl-2 butadiène-2.3 (VII *a*), Rdt 36 %; $É_{18}$ 112-116°; n_D^{25} 1,4468; d_4^{25} 0,861.

DNPH du pentyl-2 butadiène-2.3 al, F 124°.

Diéthoxy-1.1 isobutyl-2 butadiène-2.3 (VII *b*), Rdt 41 %; $É_{14}$ 87-91°; n_D^{25} 1,4428; d_4^{25} 0,869.

α-benzyl-acétylacétaldéhyde (V) solide blanc, F 98°, litt. (5) : F 98-101°; dérivé cuivrique, F 158°, litt. (5) : F 158°; $\lambda_{max}^{éthanol}$ 254 mμ (ε = 11 000)

(dinitro-2.4 phényl)-1 benzyl-4 méthyl-3 pyrazole (VI), F 139°.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) P. L. Viguier, *Ann. Chim.*, (8), 28, 1913, p. 481.
(2) T. Herbetz, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 475.
(3) M. H. Durand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2596.
(4) Rupe et Muller, *Helv.*, 4, 1921, p. 849.
(5) L. M. Roch, *Ann. Chim.*, 1961, p. 105.
(6) C. Prévost, M. Gaudemar, L. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar et M. Andrac, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 679.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence d'aminoalcools dans une fraction glyco-peptidolipidique isolée d'une souche de Mycobactérie atypique* ([1]). Note (*) de M. **Gilbert Lanéelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Une fraction glyco-peptidolipidique, isolée d'une souche de Mycobactérie atypique, renferme un aminopropanol et donne par hydrolyse ménagée un glyco-peptide pour lequel la structure (I) est proposée.

Lors de l'étude des lipides d'une souche de Mycobactérie atypique non photochromogène ([2]), nous avons isolé une fraction glyco-peptidolipidique, de poids moléculaire environ 1100, apparentée aux mycosides C [([3]), ([4]), ([5])]. Cette fraction désignée par « mycoside C_{1217} », contient un acide gras hydroxylé en C_{28}, du triméthyl-2.3.4 rhamnose, du désoxy-6 talose lié glycosidiquement à de l'allothréonine, de la phénylalanine, de l'alanine, et ce que nous pensions être de l'éthanolamine.

Afin de préciser la nature de ce dernier constituant, révélable par la ninhydrine, nous avons hydrolysé la fraction glyco-peptidolipidique et séparé les amines des acides aminés grâce à une résine échangeuse d'anions (Amberlite I. R. A. 400). Les amines ainsi isolées ont été étudiées par chromatographie sur papier (solvant : *n*-butanol, morpholine 3 : 1 v/v, le mélange étant saturé d'eau). On observe une tache principale qui présente le même R_f que l'alaninol (amino-2 propanol-1) ou que la N-méthyl-éthanolamine; une tache faible est également présente, dont les R_f sont identiques à ceux de l'éthanolamine.

La distinction entre alaninol et N-méthyl-éthanolamine a été réalisée par transformation des amines provenant de notre lipide en dérivés de l'acide diméthylamino-1 naphtalène-sulfonique-5 (dérivés D. N. S.) ([6]). Par chromatographie sur couche mince de Kieselgel G (solvant : chloroforme, alcool benzylique, acide acétique 70 : 30 : 3 v/v) et examen en lumière ultraviolette, on observe une tache principale migrant comme le DNS-alaninol (R_f 0,68), nettement distincte du DNS-N-méthyl-éthanolamine (R_f 0,78).

Pour confirmer ce résultat, nous avons traité par l'anhydride trifluoracétique ([7]) un hydrolysat de glyco-peptidolipide, afin de transformer les aminoalcools présents en dérivés (dérivés TFA) aptes à subir une chromatographie en phase gazeuse. Dans les conditions opératoires choisies (colonnes à 5 % de phase stationnaire, température constante de 80°), les dérivés TFA des acides aminés gardant leur carboxyle libre n'émergent pas des colonnes et pratiquement un seul constituant est décelé dans l'hydrolysat ainsi traité, aussi bien sur colonne de silicone SE-30 que de diéthylène-glycol succinate (DEGS). Ce constituant présente les mêmes temps de rétention

que le TFA-alaninol (on détecte aussi de petites quantités de TFA-éthanolamine et TFA-N-méthyl-éthanolamine).

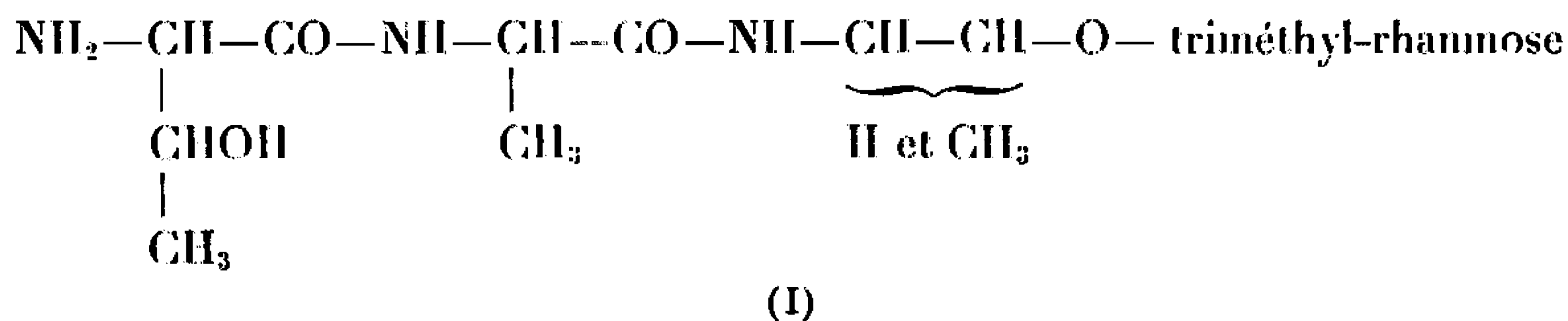
Il convient de noter que nous parlons d'alaninol (amino-2 propanol-1) mais que nous n'avons pu le distinguer chromatographiquement de son isomère de position, l'amino-1 propanol-2, soit sous forme libre sur papier, soit sous forme de dérivé T. F. A. en phase gazeuse. Ceci était déjà connu en ce qui concerne la chromatographie sur papier ([8]).

Nous n'avions pu précédemment ([2]) mettre en évidence l'alaninol, car en chromatographie sur papier les solvants acides que nous utilisions se prêtent très mal à la séparation et à la révélation des chlorhydrates d'aminoalcools obtenus après hydrolyse acide, surtout en présence d'acides aminés. De plus, les analyses faites sur résine échangeuse d'ions à l'Autoanalyseur Technicon ne pouvaient être d'aucun secours car, dans les conditions usuelles, l'alaninol émerge en même temps que l'ammoniaque.

Après avoir fait sur le mycoside C_{1217} une hydrolyse ménagée qui détache le désoxy-6 talose, nous avons isolé un peptide migrant sur papier légèrement au-dessus de la phénylalanine (solvant *n*-BuOH, acide acétique, eau 77 : 6 : 17 v/v).

Par hydrolyse, il libère du triméthyl-rhamnose, de l'allothréonine, de l'alanine et de l'alaninol. L'hydrolyse du dérivé DNS de ce peptide donne la DNS-allothréonine, ce qui montre que l'allothrénonine a son NH_2 libre dans ce peptide.

Comme nous avons montré précédemment ([2]) que dans ce mycoside l'allothréonine est liée glycosidiquement au désoxy-6 talose, et non au triméthyl-rhamnose, nous pouvons proposer pour le peptide la structure hypothétique (I) :



(I)

(*) Séance du 25 juillet 1966.

([1]) 9e Communication sur la Chimie des microorganismes; 8e Communication, *voir* J. C. Prome, C. Asselineau et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966., p. 448.

([2]) M. A. Laneelle, G. Laneelle, P. Bennet et J. Asselineau, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 2047.

([3]) M. Chaput, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Lyon, 1965.

([4]) E. Vilkas, A. Rojas, B. C. Das, W. A. Wolstenholme et E. Lederer, *Tetrahedron*, 1966 (sous presse).

([5]) E. Vilkas, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 786.

([6]) Z. Deyl et J. Rosmus, *J. chromato.*, 20, 1965, p. 514.

([7]) A. Darbre et K. Blau, *J. Chromato.*, 17, 1965, p. 31.

([8]) C. Levine et E. Chargaff, *J. Biol. Chem.*, 192, 1951, p. 465.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut de Physiologie,*
84, *Grande-rue-Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Champ électrique subi par un atome particulier d'une molécule en solution.* Note (*) de M. **Philippe de Montgolfier**, présentée par M. Georges Champetier.

La variation avec le solvant du déplacement chimique d'un proton appartenant à une molécule donnée peut être rapportée au champ électrique qu'il subit. On donne une méthode de calcul de ce champ à partir du champ de réaction de la théorie d'Onsager.

Nous nous proposons d'évaluer le champ électrique subi par un atome d'une molécule dans un liquide en utilisant le modèle d'Onsager (¹).

La molécule supposée ponctuelle subit un champ de réaction qui se décompose en deux termes

$$\vec{R} = \vec{R}_0 + \vec{R}_1(t),$$

où $\vec{R}_0$ représente le champ uniforme statique dû au moment permanent de la molécule si elle est polaire, et parallèle à ce dernier, et $\vec{R}_1(t)$ le champ

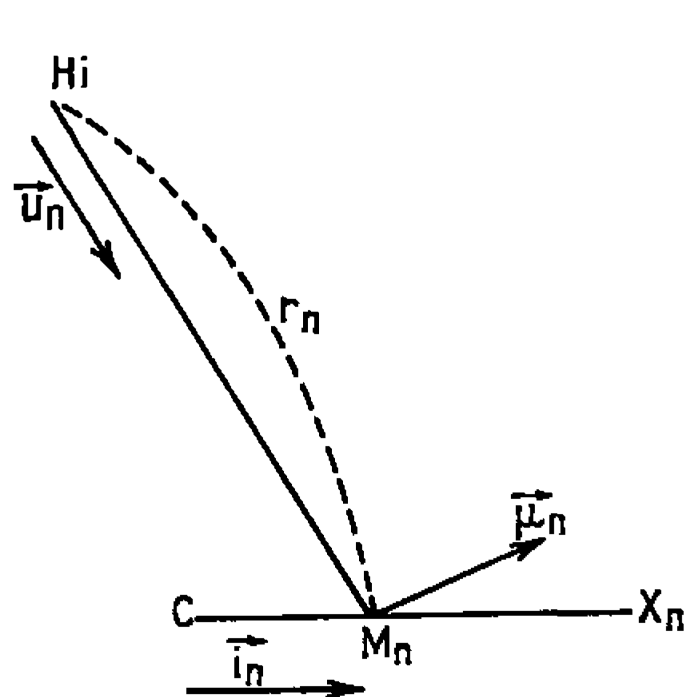


Fig. 1.

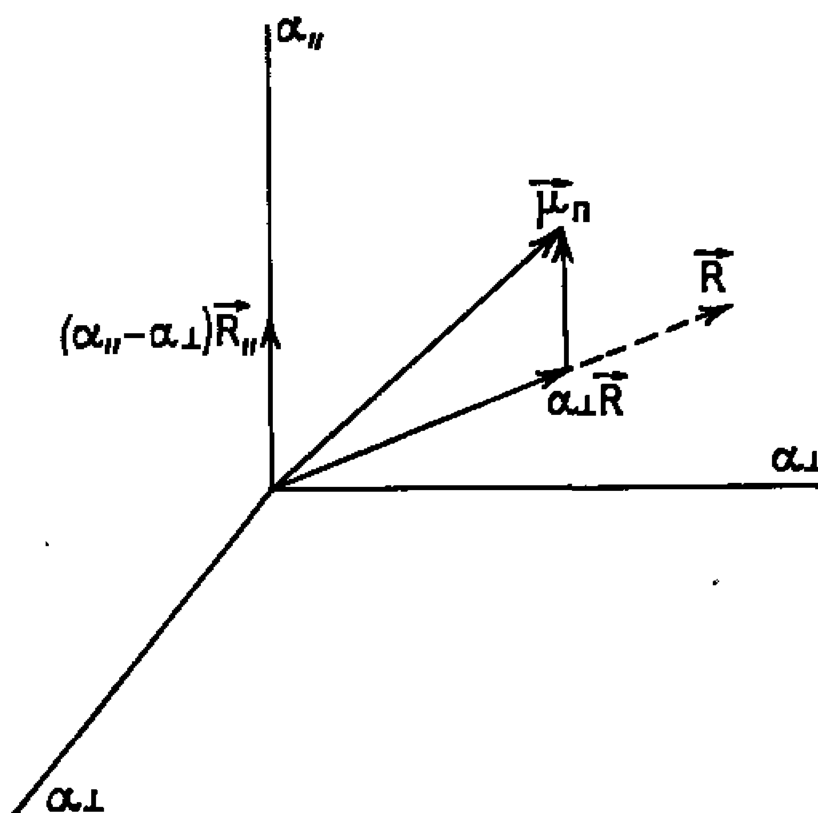


Fig. 2.

uniforme fluctuant dû au moment dipolaire instantané créé par les fluctuations électroniques de la molécule. Celle-ci est donc placée en moyenne dans un champ :

$$\overline{\vec{R}} = \vec{R}_0,$$
$$\overline{R^2} = \overline{R_0^2} + \overline{R_1^2}(t) \simeq \overline{R_1^2}(t),$$

car en général $R_0^2 \ll \overline{R_1(t)^2}$.

Il s'agit ici du champ régnant dans la cavité. Par contre, à l'intérieur de la molécule, au niveau d'un atome, on ne peut plus dire que le champ

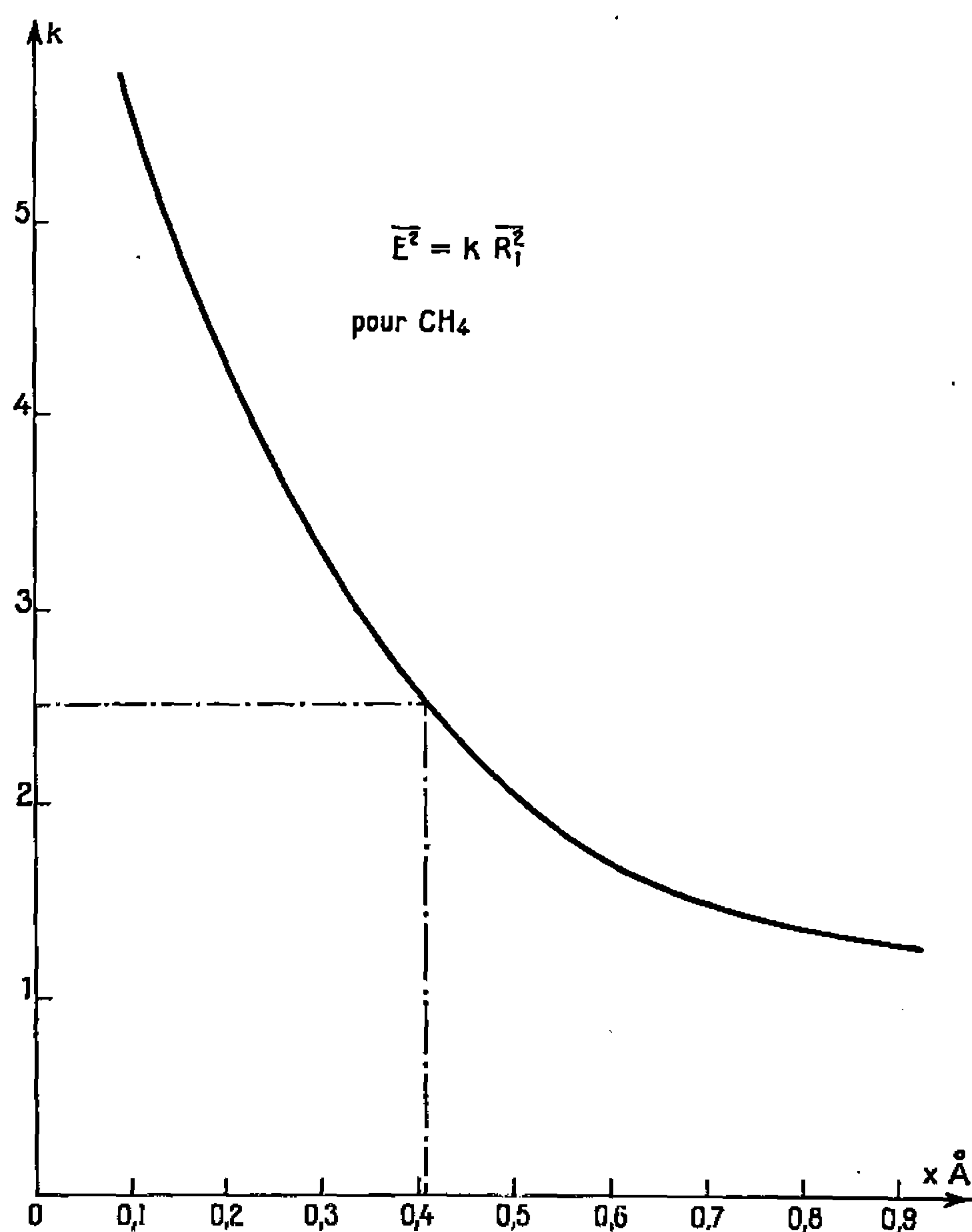


Fig. 3.

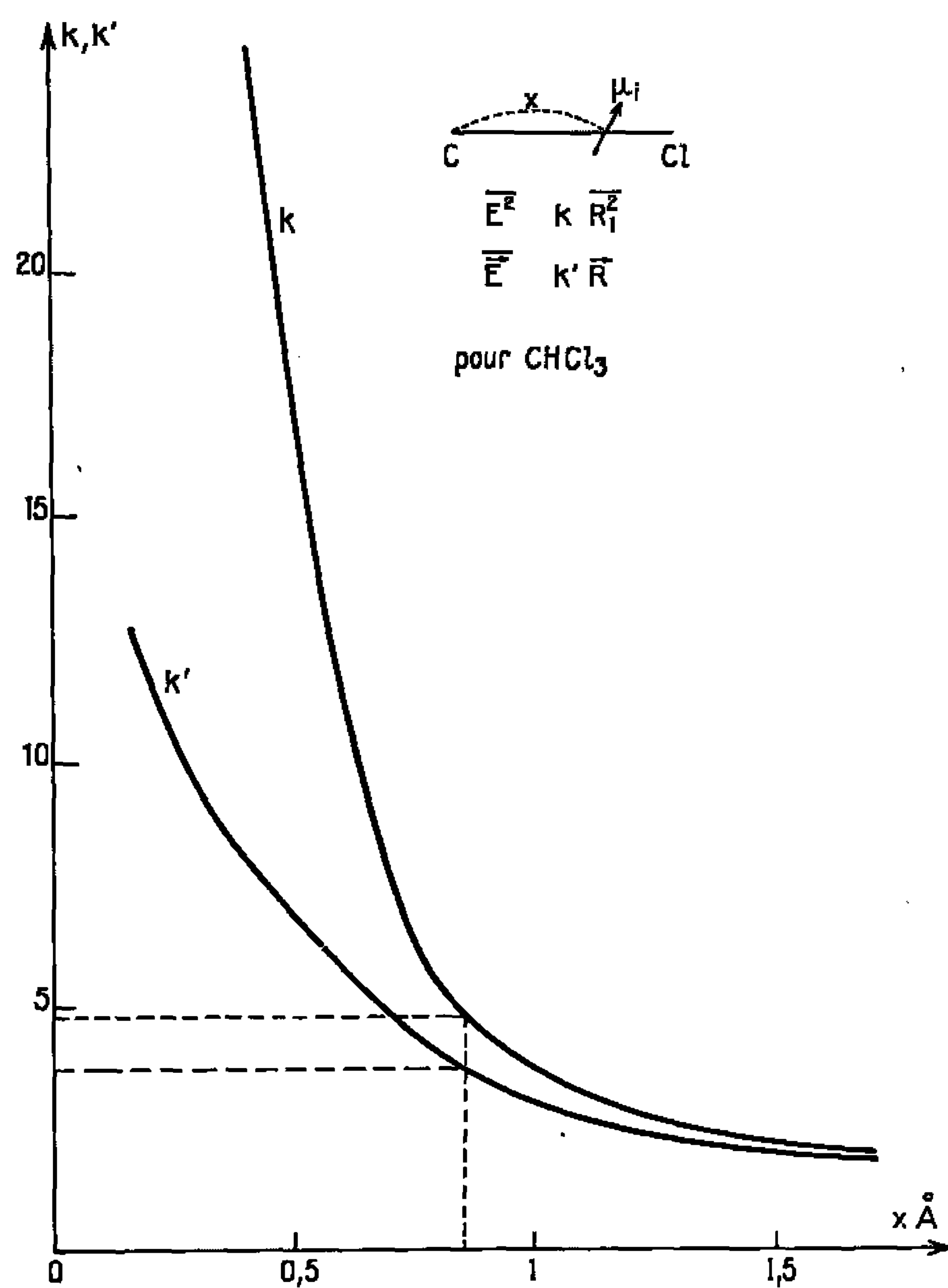


Fig. 4.

soit encore uniforme [2]. En effet, le champ de réaction polarise la molécule et l'on peut donner un modèle approché de cette polarisation en considérant que chaque liaison est porteuse d'un moment dipolaire induit $\vec{\mu}_n$. L'atome

considéré subit donc un champ égal à la somme du champ de réaction et du champ dû aux dipôles induits sur les autres liaisons.

La liaison CX_n de la molécule se comporte comme un doublet :

$$\vec{\mu}_n = [\alpha_n]\vec{R},$$

localisé en M_n, $[\alpha_n]$ étant le tenseur de polarisabilité de la liaison CX_n.

Soit $\vec{u}_n$ le vecteur unitaire du vecteur $\overrightarrow{H_iM_n}$, $\vec{i}_n$ celui de $\overrightarrow{CX_n}$. Si la liaison CX_n admet un axe de symétrie, le champ subi par l'atome H_i sera

$$\vec{E}_{H_i} = \vec{R} - \sum_{n\neq i} \frac{\alpha_{n\perp}}{r_n^3}\vec{R} + 3\sum_{n\neq i}\frac{\alpha_{n\perp}}{r_n^3}(\vec{R}.\vec{u}_n)\vec{u}_n$$
$$- \sum_{n\neq i}\frac{\alpha_{n\parallel}-\alpha_{n\perp}}{r_n^3}(\vec{R}.\vec{i}_n)\vec{i}_n + 3\sum_{n\neq i}\frac{\alpha_{n\parallel}-\alpha_{n\perp}}{r_n^3}(\vec{R}.\vec{i}_n)(\vec{i}_n.\vec{u}_n)\vec{u}_n,$$

car

$$\vec{E}'_n H = -\frac{\vec{\mu}_n}{r_n^3} + 3\frac{(\vec{\mu}_n.\vec{u}_n).\vec{u}_n}{r_n^3} \qquad \text{et} \qquad \vec{\mu}_n = \alpha_\perp\vec{R} + (\alpha_\parallel - \alpha_\perp)(\vec{R}.\vec{i}_n)\vec{i}_n.$$

Dans ce calcul, on ne fait pas intervenir la liaison de l'atome H_i considéré car la théorie de Buckingham [3] tient déjà compte des électrons de la liaison.

Substances non polaires. — $\vec{R}_1(t)$ a une orientation quelconque par rapport à la molécule et il convient donc de faire une moyenne sur toutes les orientations.

Nous avons calculé le coefficient de proportionnalité k pour le méthane :

$$\overline{E^2} = k\,\overline{R_1(t)^2},$$

en fonction de la distance x à laquelle se trouve le doublet sur la liaison C—H (*fig.* 3), en prenant $\alpha_\parallel = 0{,}81$ Å^3, $\alpha_\perp = 0{,}51$ Å^3 [4].

Cette distance x est inconnue, mais à cause de la dissymétrie de la liaison on a très certainement

$$x < \frac{1}{2}r(\text{C—H}).$$

Donc $k > 2$ et vraisemblablement $k \simeq 2{,}5$.

En général, deux atomes situés en des points différents de la molécule ont des coefficients k différents. Il est probable néanmoins qu'il n'y a pas de grande variation de k à l'intérieur d'un même carbure saturé.

Substances polaires. — Nous calculons k et k' :

$$\overline{E^2} = k\,\overline{R_1(t)^2},$$
$$\overline{\vec{E}} = [k']\vec{R},$$

en général pour un corps polaire $\vec{E}$ et $\vec{R}$ ne sont pas parallèles : $[k']$ est donc une matrice. De plus, k et $[k']$ n'auront pas la même valeur pour deux atomes non équivalents car le moment permanent crée très certainement une dissymétrie.

Nous avons effectué le calcul pour le chloroforme en prenant (4) :

$$\alpha_{C-Cl_{\parallel}} = 4,15 \text{ Å}^3,$$
$$\alpha_{C-Cl_{\perp}} = 1,70 \text{ Å}^3.$$

Pour le chloroforme, à cause de la symétrie axiale, on a

$$\vec{E} = k'\vec{R}.$$

Sur la figure 4, nous avons reproduit les variations de k et k' avec la distance x à laquelle se trouve le moment induit sur la liaison C—Cl. Dans ce cas, il est probable qu'il faille prendre $x > 1/2\, r$ (C—Cl) soit.

$$k \simeq 4,7, \qquad k' \simeq 3,7.$$

Si donc nous connaissons expérimentalement l'un des deux coefficients, nous pouvons connaître l'autre à l'aide de ce graphique.

En conclusion, un calcul simple nous permet d'estimer le champ subi par les atomes d'une molécule en solution. Ce calcul ne peut donner qu'un ordre de grandeur car l'assimilation d'une liaison à un doublet polarisable situé au milieu de la liaison n'est seulement qu'une première approximation.

Nous poursuivons cette étude car la connaissance des coefficients k et k' est très importante pour le calcul des effets de solvant en résonance magnétique nucléaire (5).

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) ONSAGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2, 1934, p. 492.
(2) J. REISSE, *Spectrochemica Acta*, 22, 1966, p. 969.
(3) A. D. BUCKINGHAM, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 300.
(4) CL. CLÉMENT, *Thèse*, Bordeaux, 1965, p. 45 et 56.
(5) PH. DE MONTGOLFIER, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie théorique, E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CATALYSE. — *Effets provoqués par la migration de l'eau interne de constitution sur les propriétés superficielles d'une silice-alumine.* Note (*) de M. YVES KODRATOFF, Mme GISÈLE DALMAI, MM. CLAUDE NACCACHE et MARCEL PRETTRE, Correspondant de l'Académie.

Le diborane réagit avec les oxhydriles superficiels ou les molécules d'eau chimisorbées de solides tels que les gels de silice ([1]), les alumines et les silice-alumines ([2]). Le mécanisme exact de cette réaction est encore controversé, toutefois la quantité d'hydrogène dégagé au cours de la réaction est proportionnelle au nombre de groupes OH superficiels du solide et permet le calcul du pourcentage d'eau de constitution à la surface.

En appliquant cette méthode, Rouquerol ([2]) a trouvé que le nombre de groupes OH superficiels d'une silice-alumine décroît, lorsque la température de traitement préalable du solide augmente jusqu'à 450°C environ, puis croît pour des températures de traitement supérieures à 450°C. L'augmentation du nombre de OH est due à ce que l'eau de constitution interne migre vers la surface du gel à partir de 450°C. Dans la présente Note, nous étudions les conséquences de cette migration sur la texture, les propriétés donneur-accepteur d'électrons et l'activité catalytique du solide.

La silice-alumine utilisée est une préparation industrielle de la firme Ketjen titrant 13 % de Al_2O_3, après déshydratation. Nous appliquons au solide dans une première série d'expériences un traitement thermique en chauffage rapide effectué sous vide de 10^{-3} torr environ : l'échantillon est d'abord désorbé à température ambiante, puis la température est portée en 1 h environ à 440°C. Une deuxième série d'échantillons est, après désorption à température ambiante, portée à la température de 440°C et calcinée pendant 12 h à cette température. Nous appellerons ce mode de traitement le chauffage en palier.

En appliquant la méthode de l'hydrolyse du diborane, nous avons trouvé que la silice-alumine qui a subi un traitement thermique rapide, possède 2 % d'eau sur la surface (ce qui correspond à 1,5 OH par 100 $Å^2$ environ). Le même échantillon traité par chauffage en palier, ne contient que 1 % d'eau sur la surface, c'est-à-dire 1,0 OH par 100 $Å^2$ (car les surfaces de ces deux échantillons sont différentes). Il faut remarquer que le rapport du volume d'hydrogène dégagé au volume du diborane consommé est respectivement 1,7 et 1,3, ce qui indique également des changements dans la densité et probablement dans la nature des OH superficiels. Ces expériences montrent que la migration de l'eau de constitution interne vers la surface du solide est d'autant plus grande que le traitement thermique a été plus rapide.

Nous avons ensuite étudié les conséquences de ce déplacement d'eau sur la texture du solide. Si l'échantillon est soumis à un chauffage par palier, la surface spécifique de l'échantillon est de 600 m^2/g. Par contre, le traitement thermique rapide donne généralement des surfaces spécifiques plus élevées, mais irreproductibles. Par exemple, pour une série de trois essais, nous avons obtenu 985, 980 et 785 m^2/g. L'augmentation de la surface spécifique semble être due, soit à la fragmentation du solide, soit à la formation de micropores dont le rayon est inférieur à 20 Å environ. En effet, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ne montrent pas de changement notable dans la forme du crochet d'hystérésis et la distribution de la taille des pores de rayon supérieur à 20 Å n'a donc pas subi de modification importante. De plus, l'analyse de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote par la méthode utilisée au laboratoire [3] qui est celle de Pierce [4] en employant la couche multimoléculaire de Halsey [5], fait ressortir le fait suivant : le catalyseur est caractérisé par une isotherme de type IV et les calculs de distribution de rayons poreux indiquent un maximum bien défini pour $r = 22$ Å. Si l'on calcule la surface S_c à partir de la distribution de la taille des pores et si on la compare avec celle S_m mesurée par la méthode de BET, on trouve que S_c est supérieure à S_m de 10 % environ. On peut attribuer cette différence à la présence de micropores ne donnant pas lieu au phénomène d'hystérésis [6]. Si l'on fait la même comparaison pour un échantillon qui a subi un traitement thermique rapide, cet écart augmente et peut dépasser 29 %.

La migration de l'eau de constitution interne affecte également les propriétés de donneur-accepteur d'électrons et l'activité catalytique du solide. Après adsorption d'anthracène, on peut observer à l'aide de la résonance paramagnétique électronique un signal qui est attribué à l'ion positif de ce composé et dont l'intensité peut être considérée comme une mesure d'une certaine acidité de Lewis. Si l'on traite le catalyseur par chauffage en palier, la largeur ΔH du signal RPE entre les points de pente maximale est constante, de l'ordre de 8 Gs. Si l'on emploie le chauffage rapide on observe généralement un signal de même ΔH, mais le signal n'est pas stable dans le temps et l'on observe des accroissements irreproductibles de l'intensité avec une diminution simultanée de ΔH qui devient égal à 4 Gs. En ce qui concerne les propriétés de donneur d'électrons, le nombre de sites donneurs est plus élevé pour les échantillons qui ont subi un chauffage rapide, puisque la concentration de radicaux négatifs de tétracyanoéthylène est de 30 % plus grande pour ces échantillons par rapport à ceux qui ont subi un chauffage en palier.

Les mesures d'activité catalytique faites en utilisant la décomposition de l'acide formique comme réaction test, montrent que pour des températures de chauffage préalables sous vide comprises entre 450 et 600°C, on peut noter des différences importantes de l'énergie d'activation de

la réaction par exemple dans le cas de différents modes de traitement comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Temps (h) de traitement à la température de...	400° C.	450° C.	500° C.	600° C.
	Énergie d'activation (kcal/mole).			
6	15	13,5	15	15
12	15,5	15	12,5	11,5
24	14	14,5	11,5	11,5
6 h, avec un traitement préalable de 6 h à 150°C	15,4	13,5	14	14,6

On constate que, quel que soit le mode de traitement, l'énergie d'activation de la réaction de déshydratation reste égale à 14,5 ± 1 kcal, lorsque le solide est traité préalablement à une température inférieure à 450°C. Si le solide est traité à une température supérieure, l'énergie d'activation diminue à 11,5 dans le cas d'un traitement dont la durée excède 6 h. Toutefois, lorsque le solide a d'abord été chauffé 6 h à 150°C sous vide, l'énergie d'activation reste constante dans toute la gamme de température étudiée.

Remarquons que le mode de traitement thermique n'influe pas seulement sur l'énergie d'activation, mais également sur l'activité ainsi que sur l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de chauffage du catalyseur (tableau II). Les activités sont définies par le débit de gaz converti rapporté à l'unité de poids du catalyseur et données en unités arbitraires.

TABLEAU II.

Temps (h) de traitement à la température de...	400° C.	450° C.	500° C.	600° C.
	Activité.			
6	2,55	2,60	2,65	2,50
12	2,65	2,70	2,80	
24	2,70	2,80	2,60	2,70
6 h, avec un traitement préalable de 6 h à 150°C	2,75	2,75	2,75	2,70

Toutefois il n'est possible de comparer ces activités mesurées à une même température que lorsque l'énergie d'activation demeure constante. Un catalyseur chauffé d'abord à 150°C, puis 6 h à la température désirée est plus actif qu'un catalyseur chauffé directement à cette température.

En conclusion, la migration d'eau de constitution interne qui commence pour la silice-alumine que nous avons étudiée, quand la température du chauffage sous vide dépasse 400°C, modifie profondément les propriétés

superficielles ainsi que la texture du solide. Des chauffages d'une durée d'au moins 6 h sont nécessaires pour stabiliser ces propriétés et les différents modes de chauffage peuvent donner des catalyseurs dont les propriétés sont différentes. Contrairement aux gels de silice pour lesquels la migration de cette eau se fait très progressivement [1], il semble qu'une quantité notable de l'eau de constitution se déplace dans le cas de la silice-alumine, dans un intervalle de température relativement faible, provoquant l'éclatement du solide et les effets physico chimiques que nous avons décrits.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) C. Naccache et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 28 et 553.
(2) M. J. Rouquerol, *Thèse*, Paris, 1965.
(3) B. Imelik et J. François-Rossetti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 153.
(4) C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 149.
(5) G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 931.
(6) J. Renou, J. François-Rossetti et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 446.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S., 39, *boulevard du* 11 *Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'une précipitation intergranulaire de carbures sur la rupture intracristalline d'alliages* Fe-Si. Note (*) de MM. **Georges Odin** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par un traitement de trempe et revenu, on fait précipiter des carbures aux joints des grains d'alliages Fe-Si à faible teneur en carbone. L'importance de la fragilisation ainsi créée, par rapport à un état de référence où les joints de grains ne contiennent pas de carbures, ne dépend que de la quantité de carbures précipitée aux joints. La précipitation intergranulaire n'entraîne pas un changement du faciès des ruptures fragiles qui se produisent, dans tous les cas, par clivage intracristallin. Le rôle fragilisant des carbures pourrait consister à favoriser le franchissement des joints par les fissures de clivage.

Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] ont signalé que la fragilité inhérente aux aciers au silicium, évaluée par des essais de pliage, était aggravée par la précipitation de carbures aux joints des grains. A la suite de ces travaux, il y avait place pour une étude où l'importance de la fragilisation due aux précipités intergranulaires, serait déterminée avec précision en traçant, pour chaque acier, la courbe, dite « de transition », donnant la résilience en fonction de la température d'essai.

Plusieurs séries d'alliages à teneurs en silicium comprises entre 2 et 5 % et à teneurs en carbone variables de 100 à 1000.10^{-4} %, ont été élaborées par fusion à l'air dans un four à induction, à partir de fer pur électrolytique, de silicium de pureté industrielle et d'électrodes en graphite pour spectrographie.

Pour chaque acier, nous avons comparé les courbes de transition, obtenues avec des éprouvettes de type UF, après les deux traitements suivants :

— d'une part, une trempe à l'eau à 800°C après maintien de 3 h. A cette température de trempe les aciers considérés se trouvent dans le domaine ferritique homogène. Après traitement, on ne relève aucune trace de précipitation aux joints;

— d'autre part, un traitement comportant une trempe identique à la précédente suivie d'un revenu de 3 h à 500°C, arrêté à l'eau. Le revenu provoque la formation, aux joints des grains, de précipités qui sont colorés par attaque au picrate de sodium alcalin et sont donc essentiellement formés de cémentite.

La précipitation intergranulaire de carbures produit une fragilisation dont l'importance peut être évaluée par le déplacement Δ de la courbe de transition vers les hautes températures (*fig.* 1). Si l'on fait subir à des échantillons revenus un traitement de trempe supplémentaire, on fait disparaître la précipitation intergranulaire et la courbe de transition reprend sa position initiale. La fragilisation est donc bien liée à la présence de carbures aux joints des grains.

Pour les alliages étudiés, la courbe de transition relative aux échantillons trempés n'est pas modifiée par les variations de la teneur en carbone. Par contre, lorsque la teneur en carbone augmente, le déplacement Δ passe par un maximum vers des teneurs de l'ordre de 300.10^{-4} % (*fig.* 2). Ce maximum de la fragilisation est dû à un maximum de précipitation des carbures. Par suite du rôle graphitisant du silicium, il y a, en effet, compétition entre la précipitation du carbone sous forme de carbures et sous forme de graphite [4]. Les micrographies des figures 3 et 4 sont relatives à trois alliages à 4,5 % de silicium et à teneurs en carbone variables. On voit que, si les nodules de graphite sont de plus en plus nombreux pour des teneurs en carbone croissantes, la précipitation de carbures la plus

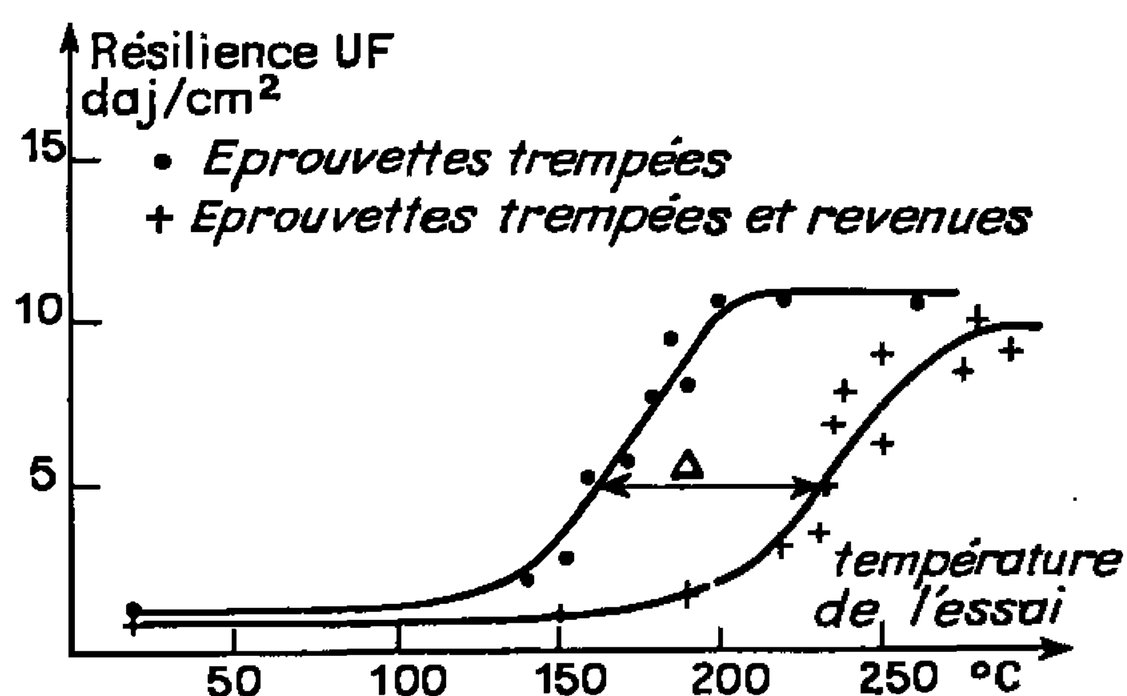


Fig. 1.

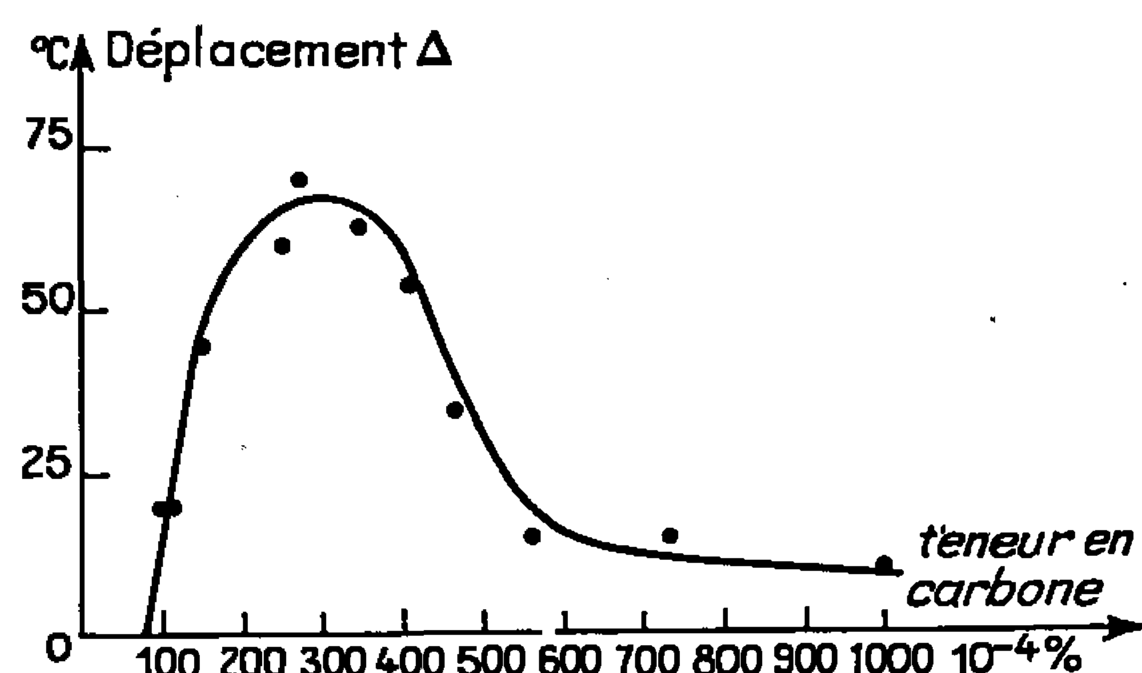


Fig. 2.

Fig. 1. — Alliage à 4,75 % de silicium et 275.10^{-4} % de carbone.
Courbes de transition dans les états trempé et trempé puis revenu.

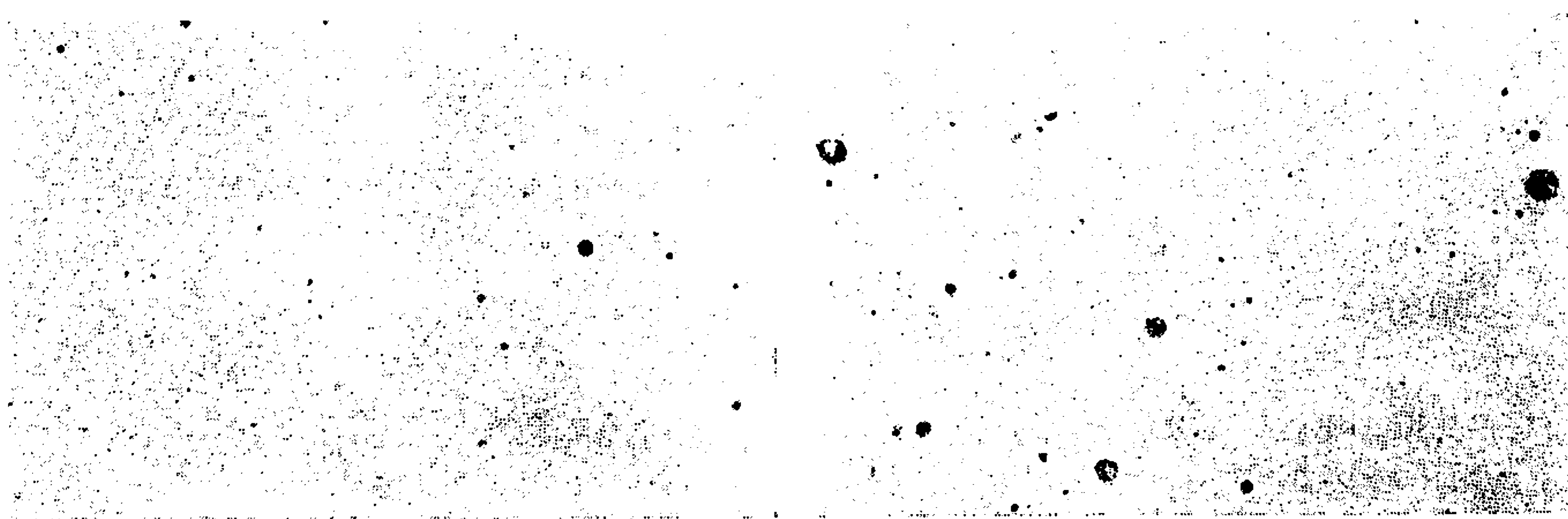
Fig. 2. — Évolution du déplacement Δ
en fonction de la teneur en carbone pour des alliages à 4,5 % de silicium.

importante est obtenue pour l'alliage à teneur en carbone intermédiaire. Des dosages de carbone combiné, effectués sur échantillons revenus, confirment l'existence du maximum de précipitation des carbures.

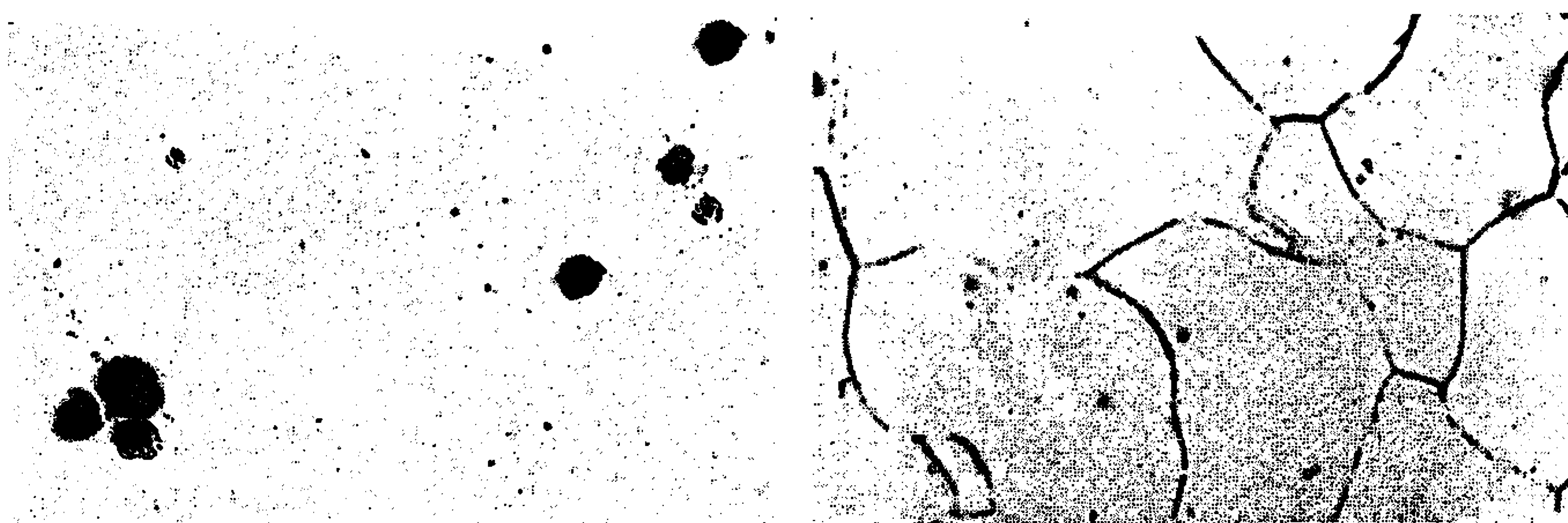
Quand la teneur en carbone augmente, l'importance de la fragilisation et le volume de la précipitation présentent un maximum dans la même zone de teneur. L'importance de la fragilisation dépend donc uniquement de la quantité de carbures précipitée aux joints.

L'examen du faciès des ruptures, effectué sur une coupe des éprouvettes rompues, après nickelage de la surface de cassure, montre que pour les échantillons trempés puis revenus comme pour les échantillons trempés, la rupture fragile se produit par clivage intracristallin. L'examen de répliques de carbone, au microscope électronique, indique toutefois l'existence de zones limitées de décohésion intergranulaire [5].

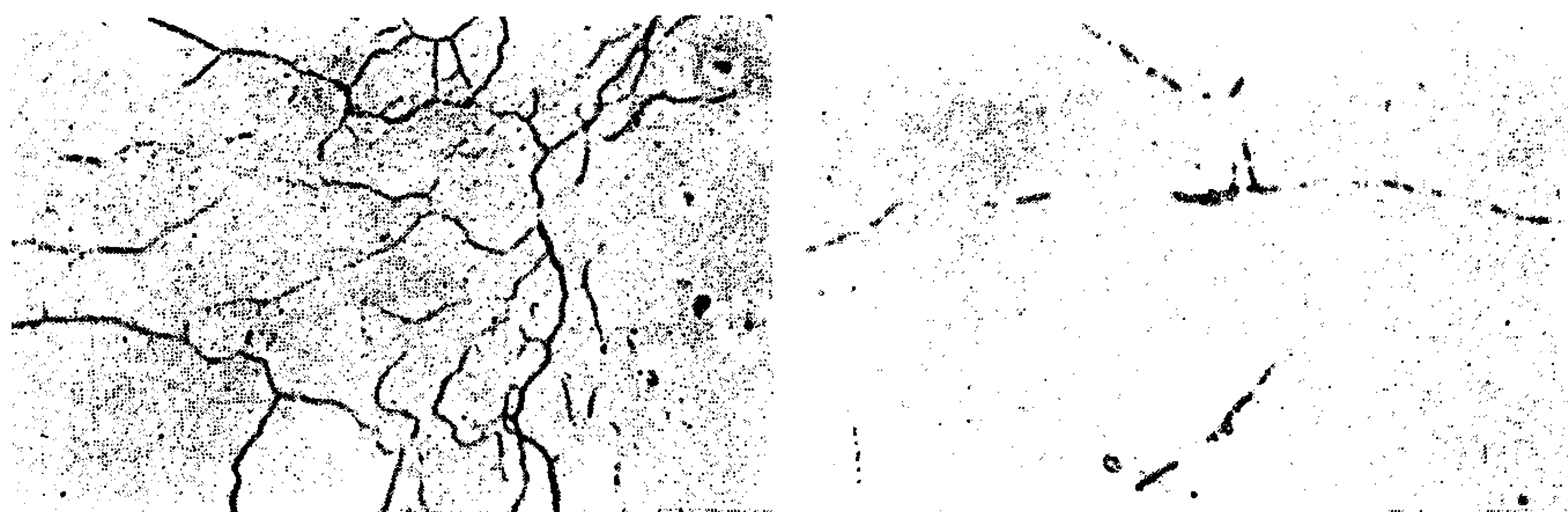
Devant la faible étendue des zones de décohésion intergranulaire, on peut penser que les carbures précipités aux joints agissent sur le mécanisme de la propagation des clivages plutôt que sur leur amorçage. On sait,



3 *a*. 3 *b*.



3 *c*. 4 *a*.



4 *b*. 4 *c*.

Fig. 3. — État de précipitation du graphite après revenu.
Échantillon non attaqué. (G × 200.)
a : Acier à 100.10^{-4} % de carbone
b : » 200.10^{-4} » »
c : » 910.10^{-4} » »

Fig. 4. — État de précipitation des carbures après revenu.
Attaque au picrate alcalin. (G × 800.)
a : Acier à 100.10^{-4} % de carbone
b : » 200.10^{-4} » »
c : » 910.10^{-4} » »

en effet, que les joints de grains peuvent jouer le rôle de barrières s'opposant à la propagation, d'un grain à l'autre, des fissures de clivage (6). D'autre part, il est probable que les conditions de propagation à l'intérieur même du grain ne sont pas influencées par des précipitations intergranulaires. C'est donc le franchissement des joints qui serait facilité par la présence de carbures intergranulaires.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) V. Zauner et M. Zezulova, *Rev. Met.*, 3, 1957, p. 108.
(2) J. Petitfrère et F. Maratray, *I. R. S. I. D.*, Micro n° 108, 1957.
(3) P. Coulomb, *Met. Corr. Ind.*, 399, 1958, p. 431.
(4) T. D. Yensen, *J. Iron and Steel Inst.*, 120, 1929, p. 187.
(5) Les examens par microfractographie ont été réalisés dans les laboratoires de l'I. R. S. I. D.
(6) G. T. Hann, B. L. Averback, W. S. Owen et M. Cohen, *Fracture*, Technical Press of M. I. T. and Wiley, New-York, 1959, p. 91.

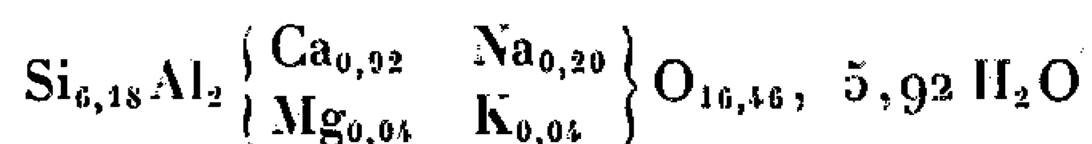
(*École des Mines,*
158 bis, Cours Fauriel, Saint-Étienne, Loire.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Diagramme pression-température du système heulandite-eau et type de la transformation heulandite-métaheulandite.* Note (*) de Mlle **Marie-Hélène Grange** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Plusieurs étapes sont distinguées au cours de la déshydratation de la heulandite dont l'étude fut effectuée par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et diffractométrie X. Le diagramme pression-température est déterminé jusqu'à une pression de vapeur d'eau de 50 mm de mercure. L'étude diffractométrique de l'évolution structurale montre que la transformation de la heulandite (monoclinique) en métaheulandite (orthorhombique) est topotactique. La métaheulandite d'un degré d'hydratation supérieur à environ une molécule d'eau peut être réhydratée et conserve son système cristallin.

Des travaux antérieurs ont montré que l'eau contenue dans la heulandite n'est pas uniformément liée au squelette cristallin et que plusieurs types de liaison peuvent être envisagés.

Nous avons repris par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle [1] et diffractométrie X en cellule chauffante [2] l'étude de la déshydratation d'échantillons de heulandite naturelle de formule

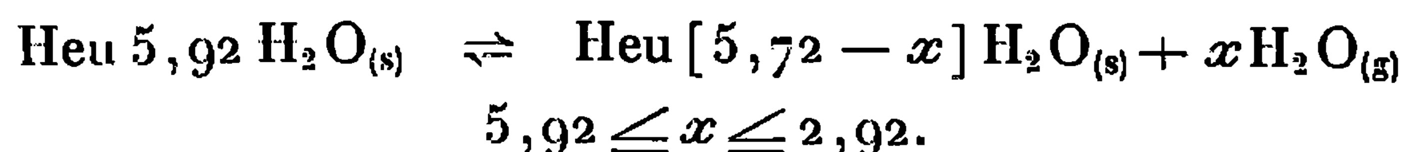


$$Si_{6,18}Al_2\left\{\begin{matrix} Ca_{0,92} & Na_{0,20} \\ Mg_{0,04} & K_{0,04}\end{matrix}\right\}O_{16,46},\ 5,92\,H_2O$$

et nous avons pu préciser les étapes successives du départ de l'eau. Le diagramme pression-température fut tracé jusqu'à une pression de vapeur d'eau de 50 mm de mercure. De plus, l'étude aux rayons X de l'évolution structurale a permis de préciser le type de la transformation heulandite-métaheulandite.

Diagramme pression-température. — Sur ce diagramme, représenté sur la figure, on distingue les domaines d'existence de deux systèmes divariants (I et II) où une seule phase monoclinique est observée. Suivant la courbe B a lieu la transformation irréversible de la heulandite en métaheulandite orthorhombique dont la déshydratation s'effectue dans les conditions de pression et de température du domaine III. Il semble que la perte d'eau de la métaheulandite s'effectue également en deux étapes sans qu'il soit possible actuellement de préciser, sur cette partie du diagramme, le domaine d'existence des systèmes envisagés. Un certain nombre d'observations physicochimiques, inhérentes aux forces de liaison, caractérisent les diverses sortes d'eau retenue par le cristal.

Le domaine I est le domaine d'existence de l'équilibre

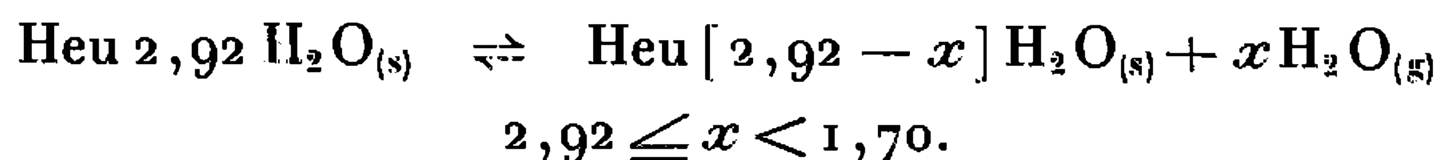


$$\text{Heu}\ 5,92\,H_2O_{(s)} \rightleftharpoons \text{Heu}\,[5,72 - x]\,H_2O_{(s)} + x\,H_2O_{(g)}$$
$$5,92 \leq x \leq 2,92.$$

La courbe A limitant ce domaine est obtenue en relevant sur les courbes isobares les températures pour lesquelles une brusque augmentation

de pente se produit. Les 3 H_2O que perd le cristal, dans les conditions de température et de pression précisées sur le diagramme présentent les caractères d'une eau typiquement zéolitique : leur départ et leur réintégration dans le minéral sont continus et instantanés et n'entraînent aucune modification décelable du réseau, ni d'effet thermique mesurable.

Le domaine II est le domaine d'existence de l'équilibre



$$\text{Heu}\ 2{,}92\ H_2O_{(s)} \rightleftharpoons \text{Heu}\,[2{,}92 - x]\,H_2O_{(s)} + x\,H_2O_{(g)}$$
$$2{,}92 \leq x < 1{,}70.$$

Le brusque accroissement de pente des thermogrammes isobares montre que le départ de cette eau non stœchiométrique s'effectue rapidement en fonction de l'accroissement linéaire de température; un pic endothermique très étalé est observé. Par contre, la réhydratation a lieu très lentement et n'est accompagnée d'aucun effet thermique décelable. Au cours de cette étape de la déshydratation, le réseau cristallin toujours monoclinique subit une légère contraction.

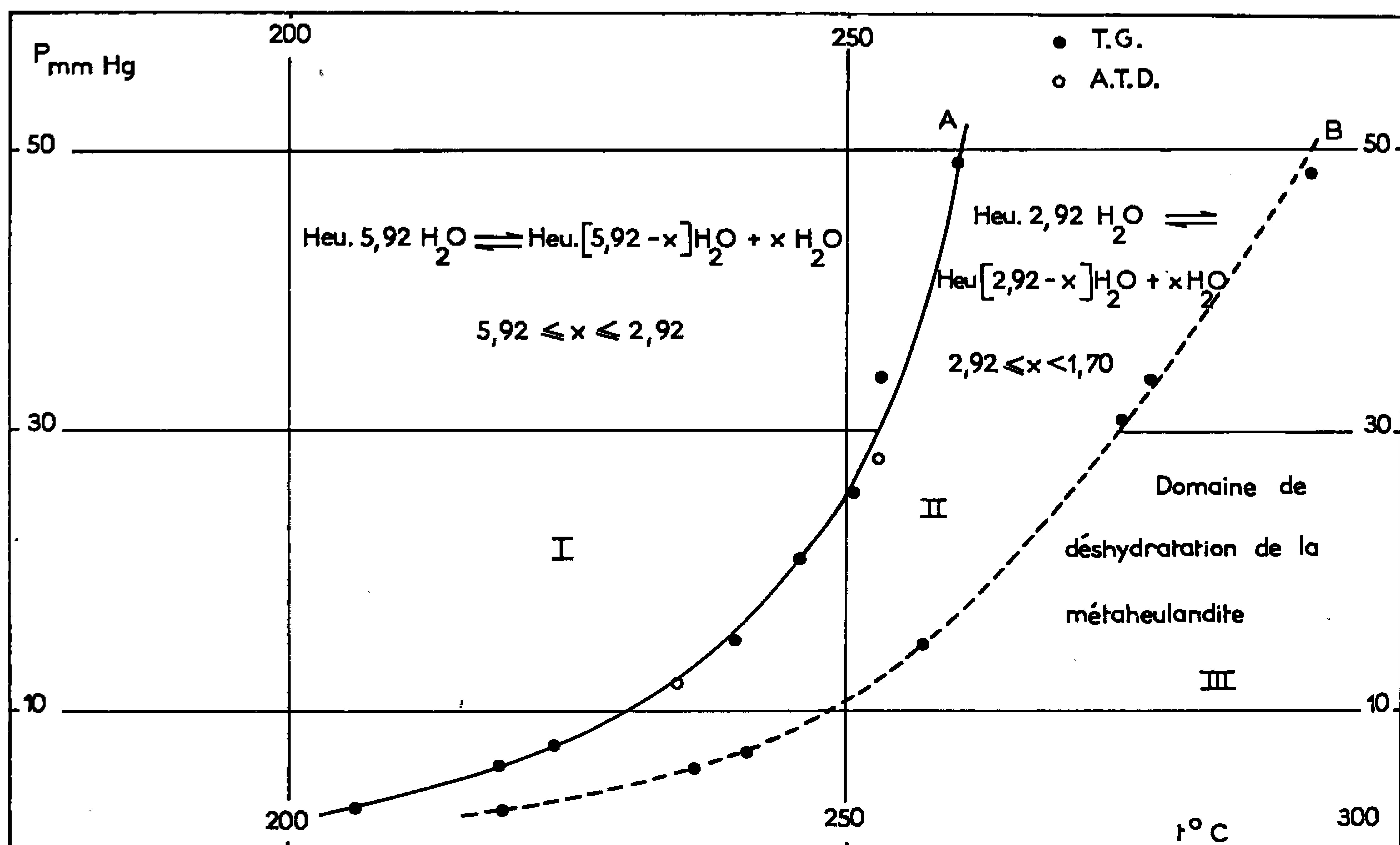


Diagramme pression-température du système heulandite-eau.

Ce domaine II est limité vers les hautes températures par la courbe B représentant le passage irréversible de la heulandite monoclinique à la métaheulandite orthorhombique. Chaque point de cette courbe correspond également au second changement de pente de chaque isobare.

Dans *le domaine III*, s'effectue la déshydratation de la métaheulandite. Celle-ci semble avoir lieu en deux étapes : entre les degrés d'hydratation 1,7 H_2O et H_2O environ, le système demeure divariant et la

réhydratation peut se poursuivre jusqu'à un hydrate à 4,5 ou 5 H_2O, au contraire, le départ de la dernière molécule d'eau, qui entraîne une amorphisation graduelle du produit, se fait de façon irréversible.

Heulandite, 25°C. Monoclinique.
$a = 7,45$ Å, $b = 17,80$ Å,
$c = 15,85$ Å, $\beta = 91°24'$.

$\frac{I}{I_0}$.	d (Å) obs.	d (Å) cal.	h, k, l.
100	9,01	8,90	0 2 0
2	8,03	7,92	0 0 2
3	5,27	5,28	0 0 3
2	5,13	5,19	1 1 2
10	4,66	4,64	1 3 0
2	4,48	4,47 4,45	$\bar{1}$ 3 1 0 4 0
25	3,97	3,96 3,98	0 0 4 1 3 2
15	3,91	3,88	0 4 2
7	3,71	3,72	2 0 0
4	3,56	3,60	2 0 1
5	3,49	3,51	1 3 $\bar{3}$
10	3,439	3,436	2 2 0
8	3,408	3,403	$\bar{2}$ 0 2
2	3,346	3,339 3,342	2 0 2 2 2 1
5	3,177	3,178	2 2 $\bar{2}$
8	3,120	3,127	2 2 2
4	3,086	3,079	2 0 $\bar{3}$
4	3,025	3,010	2 0 3
40	2,968	2,966	0 6 0

Métaheulandite, 250°C. Orthorhombique.
$a = 7,26$ Å, $b = 16,60$ Å,
$c = 15,20$ Å.

$\frac{I}{I_0}$.	d (Å) obs.	d (Å) cal.	h, k, l.
100	8,29	8,30	0 2 0
5	6,66	6,65	1 1 0
5	5,49	5,47	1 2 0
24	5,20	5,21	0 3 1
8	5,09	5,06	0 0 3
8	4,98	5,00	1 1 2
5	4,15	4,15	0 4 0
26	3,82	3,80 3,81	0 0 4 1 3 2
33	3,64	3,63 3,65	0 4 2 2 0 0
10	3,51	3,53	2 0 1
5	3,031	3,036	2 3 0
14	2,933	2,925	2 0 3
18	2,831	2,830	2 3 2
13	2,769	2,766	0 6 0

Caractérisation des phases par diffractométrie X. — Les paramètres cristallins [(3), (4)] des phases monoclinique (heulandite) et orthorhombique (métaheulandite) sont rappelés dans le tableau qui rend compte des valeurs expérimentales des espacements et des indices *h*, *k*, *l* que nous avons trouvées. La comparaison des paramètres et des distances interréticulaires caractéristiques des deux phases permet de penser que la position des atomes dans le cristal est peu modifiée au cours du passage de la heulandite à la métaheulandite. En particulier, la conservation des principaux plans dans ces deux formes suggère l'idée d'une transformation topotactique confirmée par le fait que la réhydratation complète peut avoir lieu sans

retour à la forme heulandite primitive, toutefois, de très nettes modifications d'intensité des raies du diffractogramme de la métaheulandite réhydratée sont observées.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) M. H. GRANGE, *Comptes rendus*, 259, 1965, p. 3277.

(2) N. GÉRARD et G. WATELLE-MARION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2631.

(3) J. WYART, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1564; *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, 56, 1933, p. 145.

(4) U. VENTRIGLIA, *Periodico minerai*, 24, 1955, p. 49.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la solubilité des carbonates d'yttrium, de scandium et de quelques éléments du groupe des terres rares dans l'eau chargée de gaz carbonique.* Note (*) de M. **Félix Trombe**, Mlle **Michèle Blaise** et M. **Paul Caro**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les essais sont effectués à la pression atmosphérique entre 0 et 72°C dans des solutions aqueuses en équilibre avec du gaz carbonique pur ou à différentes dilutions dans l'argon.

A 22°C, sous une pression de CO_2 de 760 mm de mercure, on a les solubilités suivantes (exprimées en milligrammes d'oxydes par litre) : La_2O_3, 3 à 4; CeO_2, 2; Pr_6O_{11}, 22,5; Nd_2O_3, 28; Er_2O_3, 80; Y_2O_3, 35; Sc_2O_3, 100.

Par ailleurs, la solubilité des carbones précédents augmente lorsque la température de la solution décroit.

A 0°C sous P_{CO_2} : 760 mm de mercure, on a Y_2O_3, 60; Sc_2O_3, 150.

Les résultats précédents sont qualitativement comparables à ceux qu'on obtient pour les carbonates alcalinoterreux.

On admet depuis longtemps que les carbonates des éléments des terres rares, de scandium et d'yttrium, sont pratiquement insolubles dans l'eau pure. Certains d'entre eux, par contre, sont plus ou moins solubles en présence de carbonates alcalins (1) ou d'ammonium; l'industrie a utilisé cette propriété pour séparer les terres cériques très peu solubles des terres yttriques.

Nous nous sommes proposés d'étudier systématiquement la solubilité des carbonates, ou éventuellement d'autres composés, de terres rares, du scandium et de l'yttrium, dans les solutions aqueuses de gaz carbonique, *en l'absence de tout sel étranger.*

Sur cette question les travaux sont très peu nombreux :

1° A. A. Trofimovich et G. S. Sedel'nikov (2), trouvent que le carbonate céreux est très peu soluble (1,6 à 2,4 mg/l) dans les solutions aqueuses saturées de gaz carbonique.

2° D'après une étude de deux d'entre nous (3), le carbonate d'yttrium présente à 20°C une solubilité de 30 à 35 mg/l, peu variable avec la pression de CO_2 entre 1 et 3 kg.

Dans nos essais, le mode opératoire est le suivant : L'hydroxyde de terre rare, précipité du chlorure par l'ammoniaque, est soumis à des lavages prolongés pour éliminer les sels d'ammonium. Il est ensuite mis en suspension dans l'eau, avec agitation mécanique permanente, et soumis à l'action du CO_2 gazeux circulant pendant 5 h. Dans ces conditions, la carbonatation du produit restant en suspension est complète. Les essais sont effectués sous la pression atmosphérique sur le carbonate séché à 60°C, mis en suspension dans l'eau comme précédemment (2 à 3 g/l d'eau), et soumis à température déterminée, à l'action de CO_2 pur ou dilué dans l'argon. L'opération dure 4 à 5 h. La solution est ensuite filtrée pour

éliminer le carbonate en suspension, puis acidifiée par HCl, et soumise à l'ébullition pour chasser le CO_2. L'hydroxyde est précipité par l'ammoniaque, filtré, calciné et pesé. Pour beaucoup de terres rares, les premiers essais donnent des valeurs de solubilité trop élevées, dues probablement à la présence de traces d'impuretés (autres que les terres rares) fixées sur l'oxyde initial. Ce n'est qu'après plusieurs traitements sur le même produit carbonaté qu'on obtient des valeurs reproductibles de la solubilité.

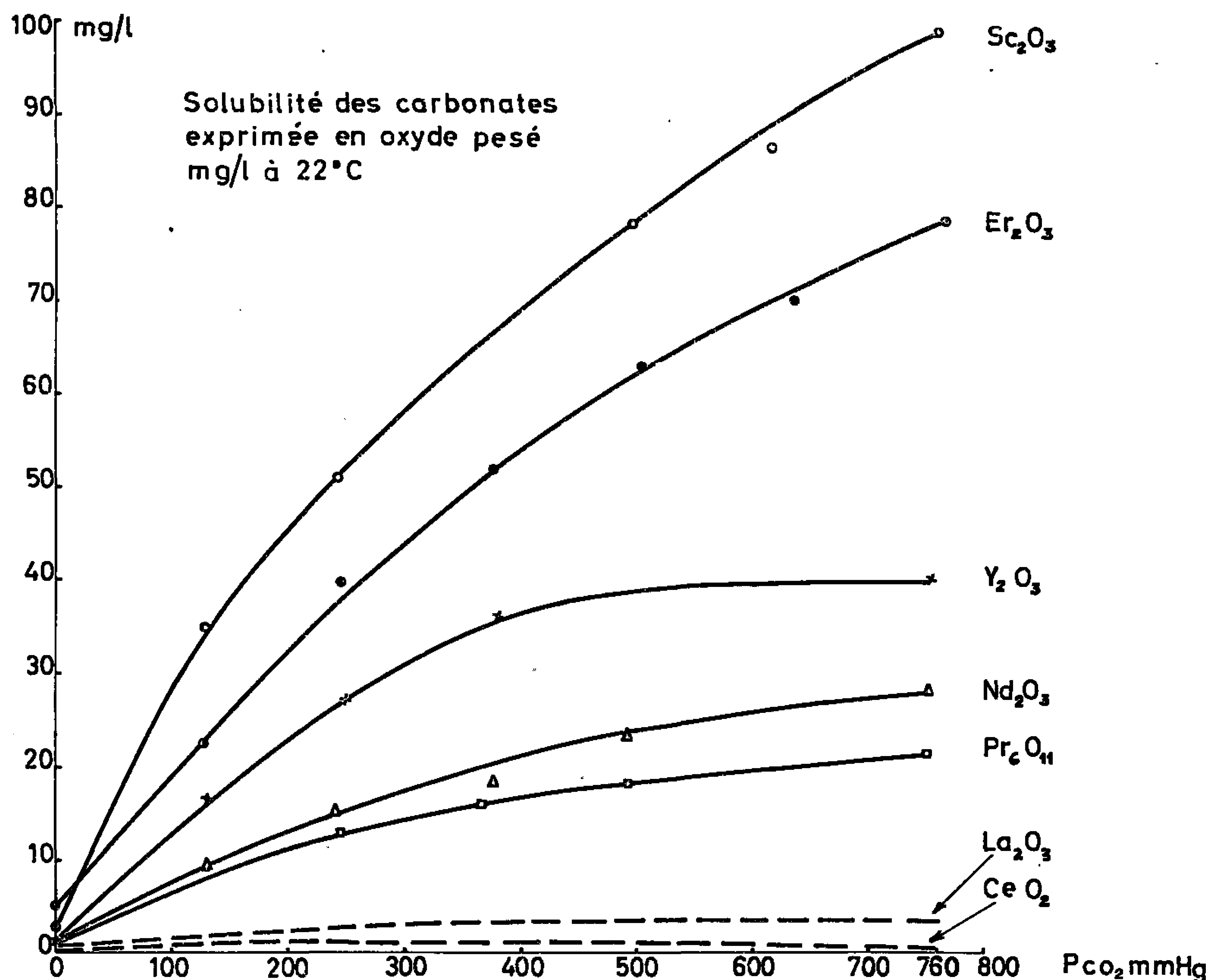


Fig. 1.

Nous avons effectué une première série d'essais à 22°C sur les carbonates de lanthane, praséodyme, néodyme, erbium, yttrium et scandium. Les résultats sont résumés dans la figure 1 : solubilité en milligrammes par litre exprimée en oxyde pesé, en fonction de la pression absolue de CO_2 calculée à partir de sa pression partielle dans l'argon et de la pression atmosphérique mesurée dans chaque expérience.

Le carbonate de lanthane est très peu soluble à 22°C (maximum : 5 à 6 mg/l), mais il est à remarquer que d'après d'autres essais, la solubilité à 0°C est de 13 mg/l.

Les carbonates des deux terres cériques étudiées, Nd^{+++} et Pr^{+++}, donnent des courbes très peu inclinées pour une pression de CO_2 voisine

de la pression atmosphérique. Il en est de même pour le carbonate d'yttrium, ce qui confirme le peu d'influence de la pression sur la solubilité de ce sel entre 1 et 3 kg ([3]).

Le carbonate d'erbium, seul élément yttrique étudié, est encore très sensible à la pression de CO_2 au-delà de la pression atmosphérique. Il en est de même, et de manière plus accentuée, pour le carbonate de scandium. Ce dernier précipite même pendant la filtration par évasion de CO_2.

Pour les carbonates de scandium et d'yttrium, nous avons étudié aussi l'influence de la température sur leur solubilité.

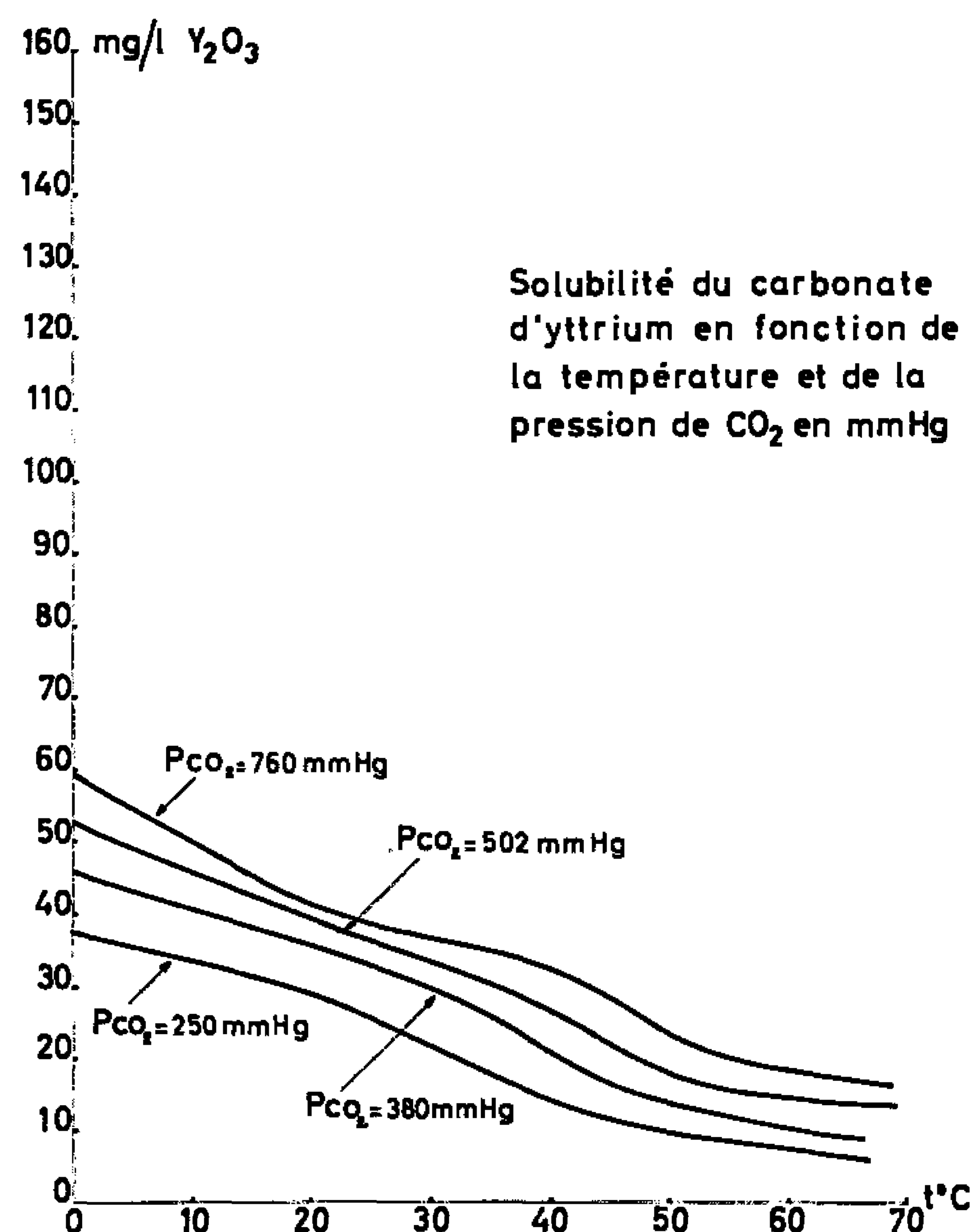


Fig. 2.

Le traitement est effectué en bain thermostaté à diverses températures fixes entre 0 et 72°C. Les résultats donnés ici, sont limités à l'yttrium (*fig.* 2) et au scandium (*fig.* 3).

On observe une augmentation considérable de la solubilité lorsque la température décroît. Pour l'yttrium, en particulier, le rapport R = (solubilité à 72°C/solubilité à 0°C) est assez voisin du rapport R' qu'on trouve pour une même pression de CO_2 dans l'atmosphère, entre les quantités de CO_2 présentes dans la solution aux deux températures considérées. Pour le scandium, R est très supérieur à R'.

Notons que qualitativement, le phénomène a la même allure que la réaction classique de mise en solution des carbonates alcalinoterreux.

Sur les courbes (*fig.* 2 et 3), on observe des points d'inflexion marqués; ils sont actuellement inexpliqués et ne correspondent pas en tout cas, à des variations brusques de pH ou de conductibilité électrique.

Il est assez difficile de définir actuellement la nature chimique du sel dissous. Divers ions autres que Ln^{+++} et CO_3^{2-} peuvent être en présence [(4), (5), (6)]. Par ailleurs, le dosage de CO_2 localisé par la présence

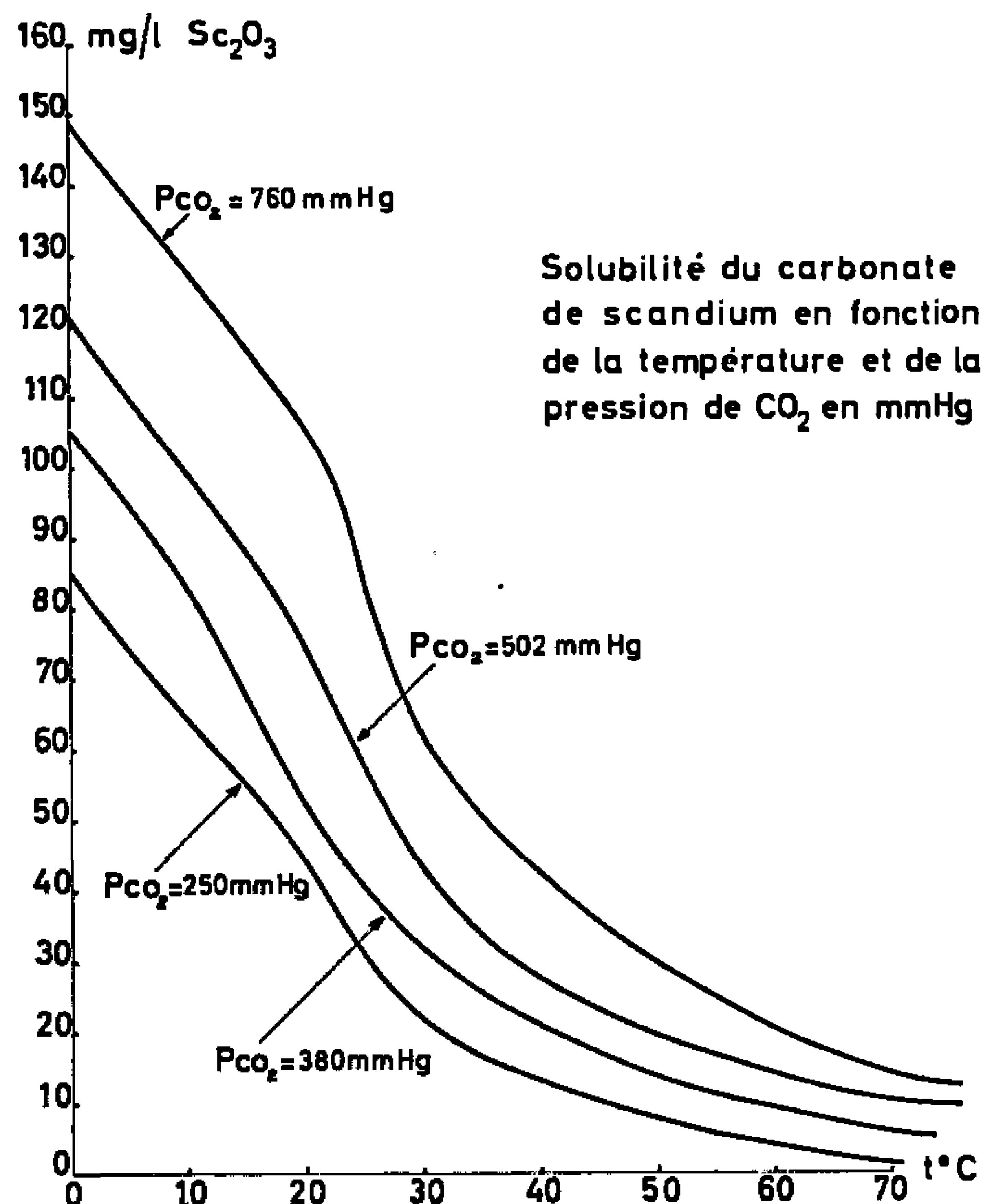


Fig. 3.

du carbonate de terre rare, est très imprécis en raison de la grande importance relative du CO_2 dissous physiquement. Sur le carbonate solide en excès décanté de la solution, mais imprégné par celle-ci, nous avons décelé une localisation notable de CO_2; les résultats sont néanmoins trop divergents pour qu'on puisse en déduire la formule chimique d'un éventuel bicarbonate.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) TOMITSUGU TAKETATSU, *Anal. Chim. Acta*, 32, 1965, p. 40-45.

(2) A. A. TROFIMOVICH et G. S. SEDEL'NIKOV, *Russian J. Inorg. Chem.*, 8, n° 5, 1963, p. 652-654.

(3) F. TROMBE et P. CARO, *Fifth Rare Earth Research Conference*, 30-31 août, 1er septembre 1965, Iowa State Univ. Ames, Iowa.

(4) N. S. POLUETKOV et L. I. KONONENKO, *Z. Neorg. Khim. S. S. S. R.*, 6, 1961, p. 1837-1842.

(5) H. S. SHERRY et J. A. MARINSKY, *Inorg. Chem.*, 3, n° 3, 1964, p. 330-335.

(6) F. FROMAGE et J. FAUCHERRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4043.

(*Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S., Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et la stabilité d'un nouveau complexe cuivre-acide picolique formé en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **Christian Petitfaux** et **Bernard Charlier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré à l'aide de méthodes polarographiques et spectrophotométriques l'existence du complexe $[CuP(OH)_2]^-$ stable de pH 11,5 à 13 en présence d'un excès d'acide picolique. Sa constante de stabilité est log K = 17,1 pour une force ionique de 0,2.

La réduction à l'électrode à goutte de mercure de solutions contenant $CuSO_4$ et de l'acide picolique (HP) dans le rapport 1/20, s'effectue en une seule étape biélectronique et d'une manière réversible.

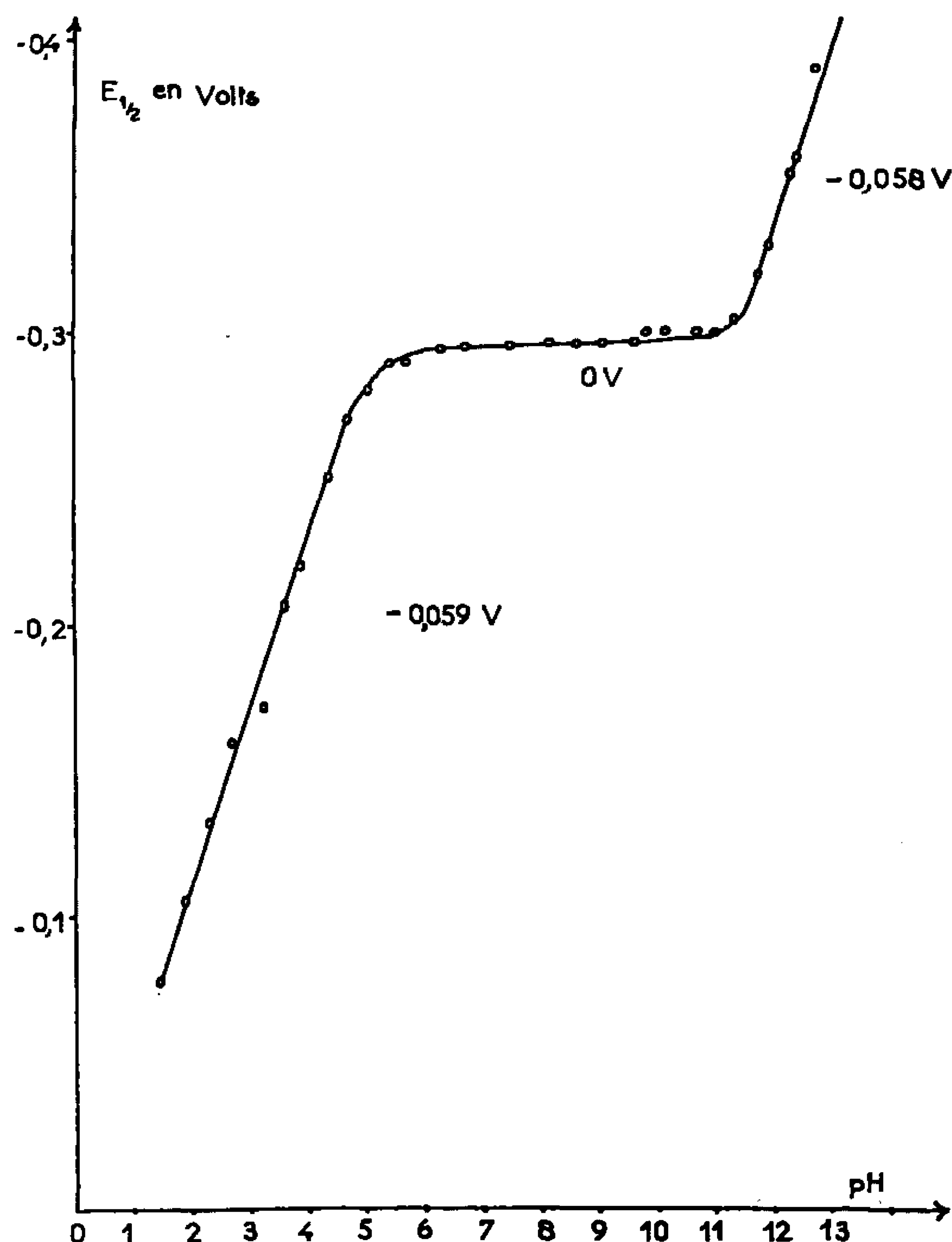
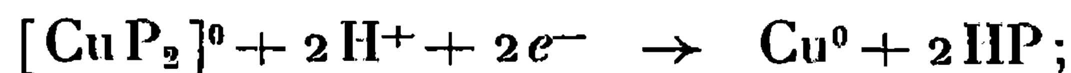


Fig. 1.

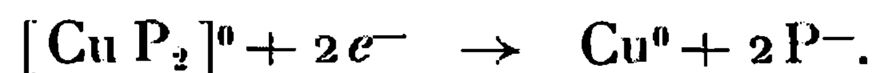
La détermination spectrophotométrique de la nature de la forme complexante stable à différents pH et l'application des relations de Souchay-Faucherre ([1]) aux trois tronçons observés sur la courbe de variation du potentiel polarographique de demi-vague $E_{1/2}$ en fonction du pH (*fig.* 1), montrent l'existence de deux complexes définis. En effet :

— de pH 1,5 à 5 : le complexant existe sous sa forme moléculaire HP et la pente de — 0,059 V s'accorde avec l'équation de réduction polarographique :



$$[CuP_2]^0 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cu^0 + 2HP;$$

— de pH 5 à 11 : le complexant est sous forme anionique P^- et la pente nulle de la droite $E_{1/2} = f(pH)$ implique une réduction suivant :



$$[CuP_2]^0 + 2e^- \rightarrow Cu^0 + 2P^-.$$

Le rapport $[Cu^{2+}]/[\text{complexant}]$ et la non condensation en atome métallique de ce premier complexe $[CuP_2]^0$ ont été vérifiés par spectrophotométrie et polarographie. La constitution de ce complexe est analogue

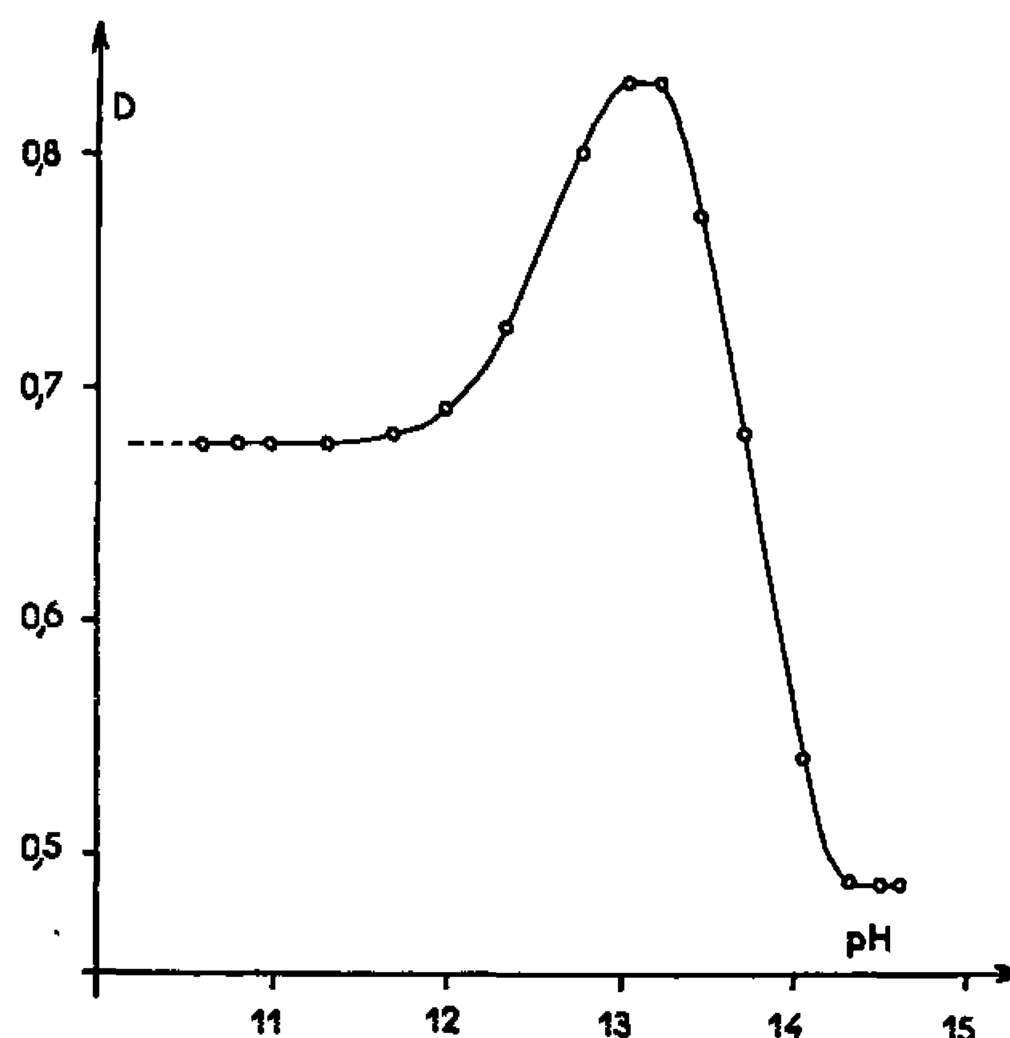
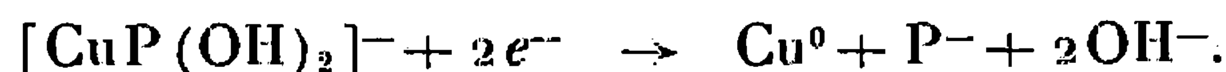


Fig. 2.

à celle trouvée précédemment par plusieurs auteurs [(1) à (4)]. Sa constante de stabilité apparente est $\log K = 15{,}6$ pour $\mu = 0{,}2$, valeur en bon accord avec celle donnée par G. Thomas (4);

— de pH 11,5 à 13 : le complexant étant toujours sous sa forme anionique, la pente expérimentale de — 0,058 V implique l'existence d'un nouveau complexe qui se réduit à l'électrode à goutte de mercure suivant le mécanisme



$$[CuP(OH)_2]^- + 2e^- \rightarrow Cu^0 + P^- + 2OH^-.$$

La comparaison des spectres d'absorption des solutions cuivre-acide picolique préparées dans le rapport 1 Cu^{2+}/10 HP [afin d'éviter la précipitation de $Cu(OH)_2$] confirme la formation d'un complexe défini en milieu alcalin. Ainsi la variation de la densité optique à longueur d'onde fixe (6 500 Å sur la figure 2) montre l'existence d'une forme stable vers pH 13,25, différente du complexe $[CuP_2]^0$ présent dans des solutions moins alcalines. La décroissance de la densité optique pour des pH supérieurs à 13,50 est due à l'apparition progressive d'ions cuprates $[Cu(OH)_4]^{=}$.

L'analogie des spectres de solutions cuivriques à pH 14,50 en présence et en l'absence d'acide picolique montre bien que le complexe est alors totalement transformé en ion cuprate.

L'étude polarographique à pH 13 du déplacement du potentiel de demi-vague en fonction de la concentration en ion picolate justifie le rapport 1/1 attribué au complexe stable à ce pH; en effet, la pente de la droite $E_{1/2} = f(\log |P^-|)$ est de $-0{,}029$ V.

La valeur constante de $E_{1/2}$ lorsque la concentration en Cu^{2+} varie à pH et $[P^-]$ constants, tout en restant dans le domaine d'application des équations de Souchay-Faucherre ([5]), confirme la formule monomère $[Cu\,P(OH)_2]^-$ attribuée à ce complexe.

La détermination spectrophotométrique de la constante d'équilibre de la réaction



$$[CuP_2]^0 + 2OH^- \rightleftharpoons [CuP(OH)_2] + P^-$$

et la connaissance de la constante de stabilité de $[CuP_2]^0$ pour laquelle nous avons trouvé $\log K = 15{,}6$ à la même force ionique $\mu = 0{,}2$, permettent de calculer la constante de stabilité du complexe $[Cu\,P(OH)_2]^-$; nos résultats donnent $\log K = 17{,}1 \pm 0{,}1$ pour cette force ionique.

Notre étude spectrophotométrique a également confirmé l'existence du complexe $[CuP]^+$ stable en milieu acide et déjà signalé par différents auteurs [(2), (3), (4)]. Sa constante de stabilité est $\log K = 8{,}3$ pour $\mu = 0{,}2$.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 414.
(2) HOLMES et CRIMMIN, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1175.
(3) SUZUKI, YASUDA et YAMASAKI, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 229.
(4) THOMAS, *Thèse*, Lyon, 27 février 1960.
(5) SOUCHAY et FAUCHERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 123, 1947, p. 529.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, Reims, Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation des carbonates complexes des Lanthanides à l'état solide.* Note (*) de Mlle **Francine Fromage** et M. **Roland Gobron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont préparé à l'état solide cristallisé plusieurs tétracarbonates complexes du type $A_5 [M (CO_3)_4]$, $x H_2 O$, où A est un élément alcalin et M l'élément des terres rares.

Préparation des sels de sodium. — Ces sels ont été obtenus par une méthode voisine de celle utilisée par Sterba-Bohm (1) dans le cas du tétracarbonate complexe de scandium. A une solution saturée et froide de carbonate de sodium on ajoute lentement une solution concentrée de nitrate de terre rare. Il se forme localement un précipité de dicarbonate complexe $Na[M(CO_3)_2]$ qui se redissout rapidement par agitation. On sature la solution en ions M^{3+} jusqu'à ce que la redissolution du précipité soit impossible. La solution est alors filtrée et le filtrat porté au bain-marie. La cristallisation commence lorsque la solution est chaude, il faut parfois l'amorcer en frottant les parois du bécher à l'aide d'un agitateur. Les cristaux sont filtrés puis lavés dans un peu d'alcool absolu. Il est en effet impossible de laver ces cristaux dans l'eau ou même dans des solutions diluées de carbonate de sodium car il se forme superficiellement le dicarbonate complexe $Na[M(CO_3)_2]$, peu soluble, dès que la concentration en ions CO_3^{2-} est insuffisante. Les cristaux sont ensuite séchés rapidement dans un courant d'air car ils sont hygroscopiques.

Cette méthode convient pour préparer les tétracarbonates de holmium, erbium, Thulium, ytterbium et lutétium, mais ne donne aucun résultat pour les autres lanthanides.

Préparation des sels de potassium. — La méthode précédente n'est pas applicable car la concentration en ions K^+ devient si élevée que l'introduction d'un sel de lanthanide dans la solution concentrée de carbonate de potassium entraîne inévitablement la précipitation du sel de potassium correspondant. C'est pourquoi, afin de ne pas introduire d'anions étrangers, nous avons saturé jusqu'à refus avec du dicarbonate complexe solide $K[M(CO_3)_2]$, $x H_2 O$ une solution saturée à froid de K_2CO_3. Lorsqu'on ne peut plus dissoudre à chaud de solide, on ajoute à nouveau un peu de K_2CO_3 solide puisqu'une partie est consommée pour former les ions complexes $[M(CO_3)_4]^{5-}$ en solution, puis on effectue une nouvelle saturation avec $K[M(CO_3)_2]$. Lorsque, à la suite de ces additions alternées, la solution limpide devient sirupeuse, on arrête ces saturations successives et on laisse se concentrer la solution à la température de 95°C, tout en frottant les parois du bécher pour amorcer la cristallisation. La solution

s'épaissit puis devient trouble et donne de fins cristaux qui sont filtrés à chaud et essorés au maximum. Ils sont ensuite lavés avec un peu d'alcool ou d'acétone et séchés dans un courant d'air.

Cette méthode convient pour préparer les tétracarbonates de praséodyme, néodyme et samarium, mais reste inopérante pour les terres rares plus lourdes.

Dans le cas du lanthane, la solubilité du dicarbonate complexe dans les solutions de carbonate de potassium étant la plus faible de la série, nous avons dû opérer dans une solution de carbonate de potassium saturée à chaud et non plus à froid. Dans ce cas, la concentration en ions $CO_3^{=}$ devient telle qu'un léger refroidissement provoqué par la filtration suffit à faire cristalliser un peu de carbonate de potassium que nous n'avons pas réussi à séparer du tétracarbonate.

L'analyse nous a conduits à un rapport CO_2/M légèrement supérieur à 4 (de l'ordre de 4,3).

Remarque. — Les dicarbonates complexes, précipités à partir de solutions de carbonate alcalin, n'étaient connus que pour les premiers éléments légers et le scandium [(1) à (3)]. En ajoutant du nitrate de terre rare à une solution froide de bicarbonate alcalin, nous avons obtenu la série complète des dicarbonates complexes de scandium, d'yttrium et des lanthanides parfaitement bien cristallisés, du type $K[M(CO_3)_2], xH_2O$ et $Na[M(CO_3)_2], y\,H_2O$, les valeurs de x et de y étant consignées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	x.	y.		x.	y.
Sc	2	1	Tb	4	6
Y	4	6	Dy	4	6
La	3	6	Ho	4	6
Pr	6	6	Er	4	6
Nd	6	6	Tm	4	6
Sm	6	6	Yb	4	6
Eu	3	6	Lu	4	4
Gd	3	6			

Analyse des composés obtenus. — Le tétracarbonate ou le dicarbonate complexe solide est détruit par addition d'une quantité connue de HNO_3 titré et le CO_2 dosé tout d'abord par mesure du volume gazeux dégagé. On effectue ensuite un titrage potentiométrique de l'excès d'acide par la potasse, ce dosage en retour donnant la somme $CO_3^{=} + OH^-$ éventuel. Les ions M^{3+} sont dosés dans la même solution par complexométrie avec l'EDTA 5.10^{-2}M en milieu tampon acétique à pH 5,7 et en présence de xylénol orange comme indicateur de fin de réaction. Les éléments alcalins sont dosés par photométrie de flamme et le nombre de molécules d'eau déterminées à l'aide des courbes de décomposition thermogravimétrique de chaque composé.

Les résultats obtenus sur les tétracarbonates complexes sont consignés dans le tableau II. Nous donnons les pourcentages déterminés expérimentalement et les pourcentages théoriques correspondant aux degrés d'hydratation immédiatement inférieur et supérieur à la valeur trouvée. On constate, que pour les composés cités dans ce tableau, la valeur du rapport CO_2/M ne permet aucune ambiguïté sur l'existence des tétracarbonates complexes du type $A_5[M(CO_3)_4]$, $x H_2O$. Ces sels complexes donnent en solution des ions du même type $[M(CO_3)_4]^{5-}$ dont nous avons étudié la structure antérieurement [(10), (11), (12)].

TABLEAU II.

$K_5[Pr(CO_3)_4]$, $3 H_2O$.

%.	$2 H_2O$.	$3 H_2O$.	$4 H_2O$.	Exp.	$\frac{CO_2}{M}$.
K	31,92	31,00	30,14	31,40	
Pr	23,00	22,35	21,73	22,14	3,99
CO_2	28,74	27,92	27,14	27,68	
H_2O	5,87	8,56	11,10	8,62	

$K_5[Nd(CO_3)_4]$, $5 H_2O$.

	$4 H_2O$.	$5 H_2O$.	$6 H_2O$.	Exp.	$\frac{CO_2}{M}$.
K	29,99	29,18	28,42	29,00	
Nd	22,13	21,53	20,98	21,54	4,03
CO_2	27,00	26,28	25,59	26,35	
H_2O	11,04	13,43	15,70	23,70	

$K_5[Sm(CO_3)_4]$, $3 H_2O$.

	$2 H_2O$.	$3 H_2O$.	$4 H_2O$.	Exp.	$\frac{CO_2}{M}$.
K	31,43	30,54	29,56	30,80	
Sm	24,18	23,50	22,86	23,40	3,97
CO_2	28,30	27,50	26,75	27,20	
H_2O	5,78	8,43	10,94	8,60	

$Na_5[Ho(CO_3)_4]$, $9 H_2O$.

	$8 H_2O$.	$9 H_2O$.	$10 H_2O$.	Exp.	$\frac{CO_2}{M}$.
Na	17,32	16,86	16,43	16,70	
Ho	24,84	24,18	23,56	24,32	4,00
CO_2	26,50	25,80	25,14	25,95	
H_2O	21,68	23,75	25,72	23,60	

$Na_5[Er(CO_3)_4]$, $8 H_2O$.

	$7 H_2O$.	$8 H_2O$.	$9 H_2O$.	Exp.	$\frac{CO_2}{M}$.
Na	17,73	17,25	16,80	17,45	
Er	25,78	25,09	24,43	24,97	4,00
CO_2	27,15	26,42	25,72	26,28	
H_2O	19,43	21,61	23,67	21,70	

$Na_5[Tm(CO_3)_4], 2H_2O$.

	$1H_2O$.	$2H_2O$.	$3H_2O$.	Exp.	$\frac{CO_2}{M}$.
Na..........	21,20	20,52	19,88	20,40	4,04
Tm.........	31,23	30,23	29,21	30,06	
CO_2.........	32,44	31,41	30,43	31,51	
H_2O........	3,32	6,42	9,34	6,60	

$Na_5[Yb(CO_3)_4], 3H_2O$.

	$2H_2O$.	$3H_2O$.	$4H_2O$.	Exp.	$\frac{CO_2}{M}$.
Na..........	20,38	19,74	19,15	19,46	4,02
Yb.........	30,67	29,73	28,83	29,88	
CO_2.........	31,21	30,24	29,33	30,54	
H_2O........	6,38	9,27	11,99	9,10	

$Na_5[Lu(CO_3)_4], 2H_2O$.

	$2H_2O$.	$3H_2O$.	$4H_2O$.	Exp.	$\frac{CO_2}{M}$.
Na..........	20,97	20,30	19,68	20,60	4,02
Lu..........	31,93	30,91	29,96	30,73	
CO_2.........	32,12	31,10	30,14	31,08	
H_2O........	3,28	6,36	9,24	6,25	

Notons que dans le cas des sels de sodium ou de potassium des tétracarbonates complexes d'europium, gadolinium, terbium et dysprosium, nous avons obtenu des produits d'aspect cristallin dont les analyses montrent qu'ils ne correspondent pas à des composés définis. Dans ce cas, les rapports CO_2/M varient de façon anarchique entre 3,2 et 3,8 lorsqu'on répète la préparation de ces composés.

L'étude des propriétés physiques et du système cristallin de ces différents dicarbonates et tétracarbonates complexes est en cours et fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) J. S. et J. P. Sterba-Bohm, *Collect. Czechoslov. chem. Commun.*, 10, 1938, p. 8.
(2) Cleve, *Jahresberichte*, 1885, p. 488.
(3) G. Canneri, *Gazz. Chim. Ital.*, 30-129-55, 1925, p. 30; 30-129-57, 1927, p. 732.
(4) Jantsch et Ohl, *Ber.*, 44, 1911, p. 1275.
(5) W. Hiller, *Beitrage Zur Kenntnis der Ceriterden*, Berlin, 1904.
(6) R. J. Meyer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 41, 1904, p. 97.
(7) Purchase et Young, *Studies of fission products*, Book 3, 1951, p. 1716.
(8) Zambonini, *Atti Acad. Lincei*, 122, (4), n° 2-32, 1923, p. 125.
(9) Zambonini et Carobbi, *Gazz. Chim. Ital.*, 54, 1924, p. 53.
(10) F. Fromage et J. Faucherre, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4043.
(11) F. Fromage et J. Faucherre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 572.
(12) F. Fromage et R. Gobron, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4764.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, Reims, Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'influence de l'orientation cristalline du métal lors de la formation de la rouille à la surface du fer.* Note (*) de MM. JEAN BARDOLLE et JEAN-PIERRE KAUFFMANN, présentée par M. Georges Chaudron.

La formation de la rouille à la surface de cristaux de fer est étudiée. On constate la présence d'alignements caractéristiques dont la direction dépend de l'orientation du métal sous-jacent. Les alignements sont constitués de granules de rouille et celle-ci ne présente aucune trace de cristallisation. La vitesse de formation est maximale sur la face (100).

Un grand nombre de travaux ont été effectués sur la rouille et concernent soit les mécanismes de sa formation [(1), (2), (3)] soit les produits qui en résultent [(4) à (8)].

Nous avons repris la question plus spécialement sous un aspect laissé semble-t-il de côté jusqu'ici, à savoir l'influence de l'orientation cristalline du métal sur la formation des produits de la réaction.

Nos échantillons étaient constitués par des plaquettes planes d'épaisseur environ 5/10 de millimètre et de surface totale un à quelques centimètres carrés, comportant soit plusieurs cristaux, soit un seul cristal. Le métal de départ a été du fer Armco ou du fer pur de zone fondue. Tous ces échantillons avaient subi la préparation classique de surface déjà décrite pour le fer et terminée par un polissage électrolytique et un chauffage sous hydrogène (9). Quelques-uns avaient ensuite été soumis à une oxydation très ménagée sous pression réduite d'oxygène à haute température afin d'étudier la formation de germes.

Ces échantillons laissés un temps plus ou moins long (pour certains plusieurs années) à l'atmosphère ambiante ont présenté à l'observation au microscope métallographique des alignements de rouille extrêmement nets formant souvent des motifs géométriques réguliers comme le montre la figure 1. Ces alignements ont des directions qui varient d'un cristal à un autre (*fig.* 2). Les figures 3 et 4 indiquent qu'ils sont en fait constitués de granules de petites dimensions.

Les rayons X, la diffraction des électrons et la microdiffraction électronique ne révèlent aucune trace de cristallisation. Une étude à la micro-

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Aspect général des alignements de rouille. (G × 100.)

Fig. 2. — Changements de direction des alignements aux joints de grain. (G × 100.)

Fig. 3. — Structure fine des alignements de rouille. (G × 500.)

Fig. 4. — Réplique de carbone. Microscopie électronique. (G × 20 000.)

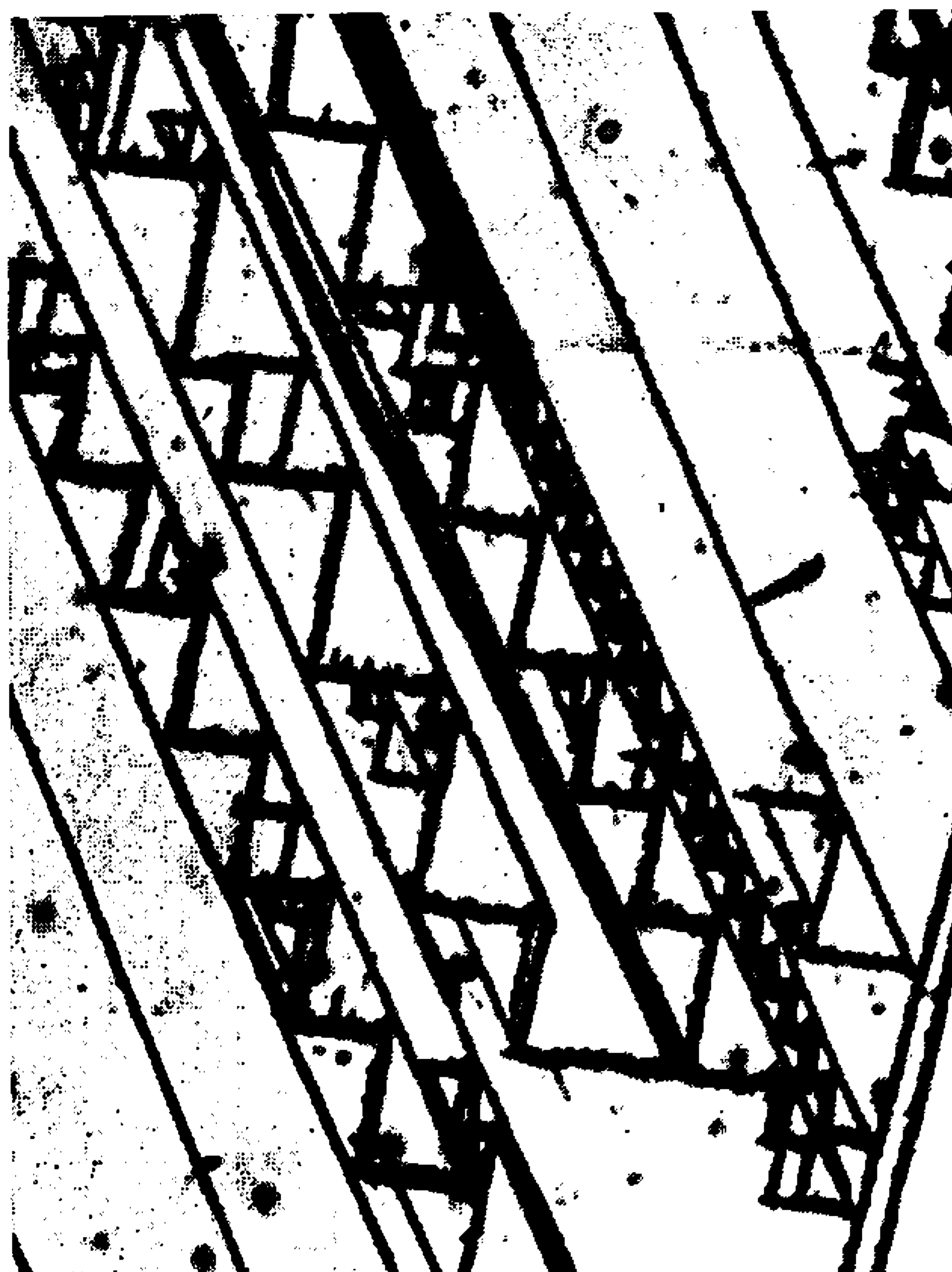


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

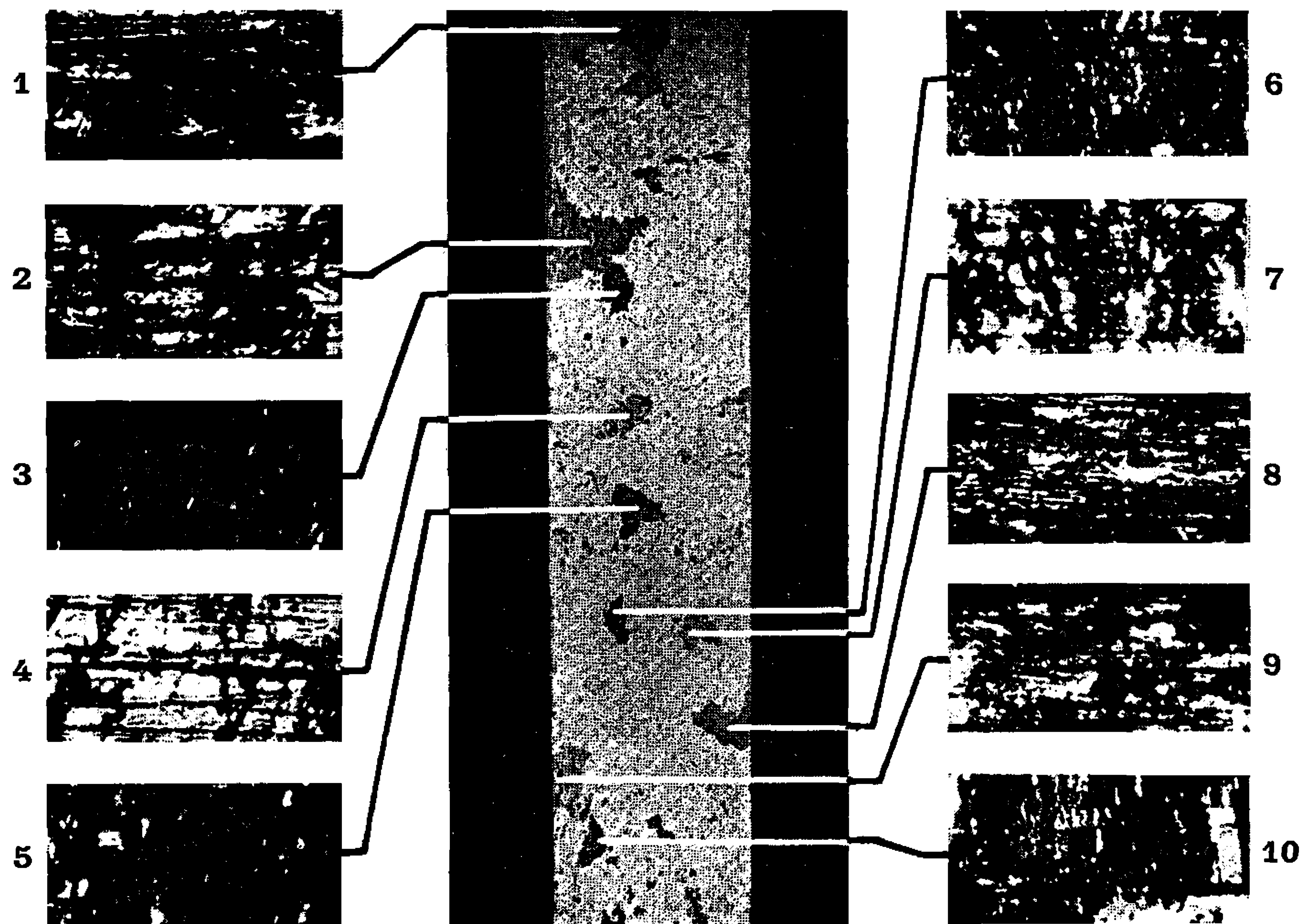


Fig. 5 *a*.

sonde électronique nous a donné 0,620 comme proportion de fer par rapport au métal nu. Ceci correspond pratiquement à la composition Fe_2O_3, H_2O ou FeO, OH (rapport 0,630).

La rouille obtenue à l'air dans ces conditions est donc amorphe et ceci indique que la perfection des alignements résulte essentiellement d'une réaction s'effectuant selon des directions préférentielles du métal support.

De plus, un échantillon comportant un certain nombre de cristaux de fer de moyennes dimensions, préparés selon la méthode classique de

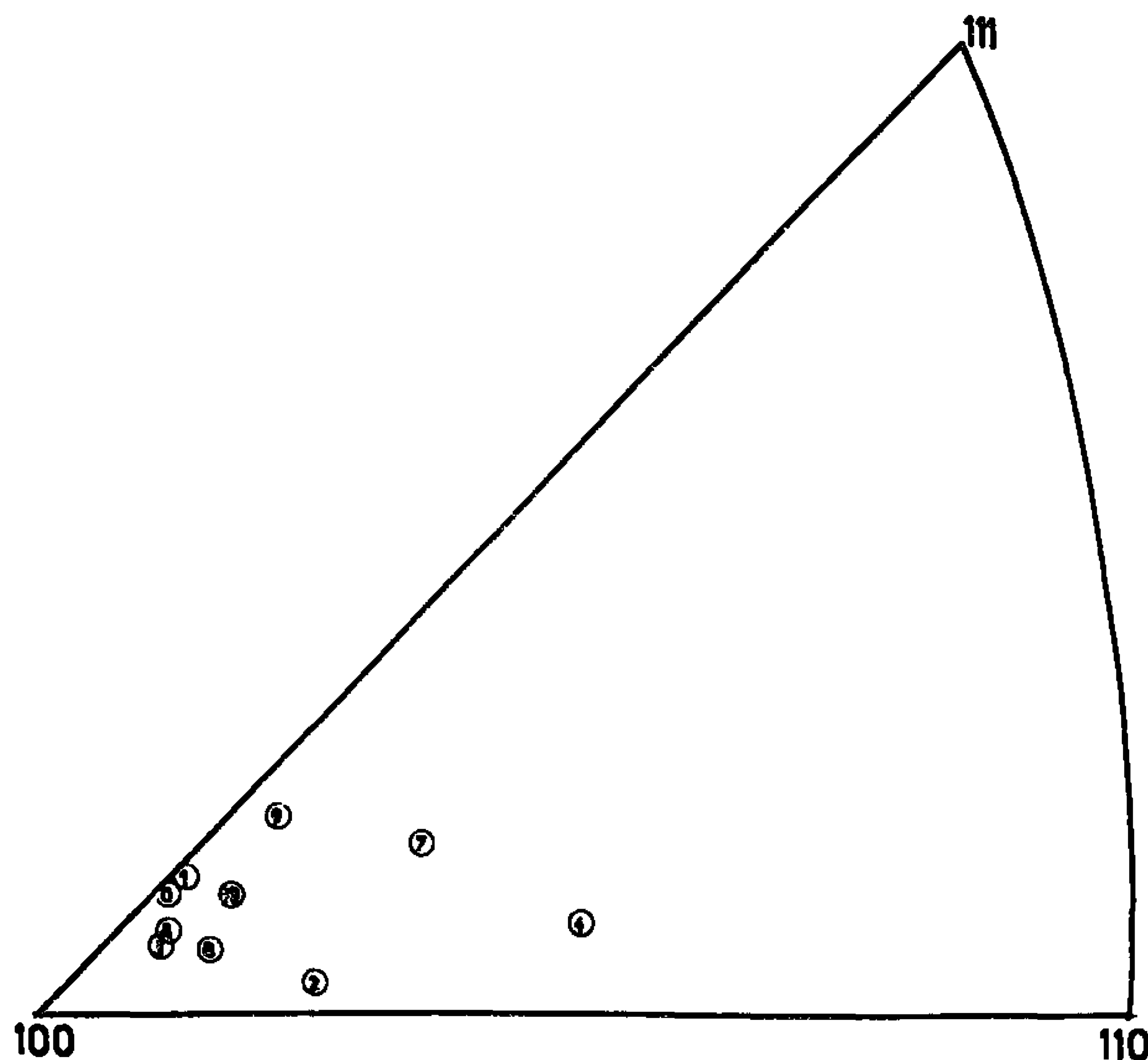


Fig. 5 *b*.

traction et recuit sous hydrogène, a permis de se rendre compte de la réactivité préférentielle des plans voisins des faces du cube (100). Les divers cristaux notés 1 à 10 (*fig.* 5 *a*), ont leurs orientations reportées sur la figure 5 *b*.

Ce dernier résultat est à rapprocher de la vitesse de formation préférentielle des teintes d'interférence sur le plan (100), par oxydation à 300°C ([9]). Nous pensons que dans les deux cas, il existe une fixation préférentielle de l'oxygène au centre d'une face du cube centré de fer.

La vitesse de formation de la rouille devient par contre minimale sur la face (100), si l'on a créé au préalable une couche continue d'oxyde, présentant par exemple des teintes d'interférences. Ce film constitue alors

une protection d'autant plus efficace qu'il possède précisément l'épaisseur maximale sur (100).

(*) Séance du 18 juillet 1966.

([1]) C. BROWN, *J. Iron. Institute*, 1888, p. 129.
([2]) WHITNEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 25, 1903, p. 394.
([3]) U. R. EVANS, *Trans. Faraday Soc.*, 19, 1923, p. 201 et p. 709.
([4]) GIRARD et G. CHAUDRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 59, 1931, p. 1028.
([5]) VERNON, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 1693.
([6]) S. MIYAKE, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), 36, 1939, p. 363-370.
([7]) M. A. SHISHAKOV, *Zhur. Fiz. Khim.*, 22, p. 953-955.
([8]) KROTOV, *Zhur. Fiz. Khim.*, 1956, p. 1696-1701.
([9]) BARDOLLE J. et BENARD, *J. Rev. Metall.*, 49, 1952, p. 613-622.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences d'Orléans, château de la Source, Orléans, Loiret.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de mixtes ioniques dans le système* K_2SO_4-K_2CrO_4-H_2O. Note (*) de Mmes **Aline Thrierr-Sorel**, **Ginette Watelle-Marion** et Mlle **Noëlle Floquet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solutions solides, obtenues par cristallisation à partir d'une solution aqueuse de sulfate et de chromate de potassium, et appartenant au système orthorhombique, ont été étudiées au moyen des rayons X et de la réfractométrie par immersion en lumière monochromatique du sodium.

On constate que la variation du paramètre cristallin *a* et de l'indice de réfraction de ces cristaux, en fonction de leur composition, n'est pas linéaire. Les courbes en S obtenues ne sont pas symétriques, elles coupent la droite de Végard pour une teneur en chromate d'environ 65 % dans les deux cas. De plus, il est remarqué qu'on obtient, par cristallisation de solutions aqueuses, deux séries de solutions solides $K_2[(SO_4)_x(CrO_4)_{1-x}]$ avec respectivement $0 < x < 0,48$ et $0,70 < x < 1$.

Les mixtes ioniques $K_2[(SO_4)_x(CrO_4)_{1-x}]$ sont obtenus par cristallisation à partir de solutions aqueuses de sulfate et de chromate de potassium. L'application spectrophotométrique de la méthode des variations

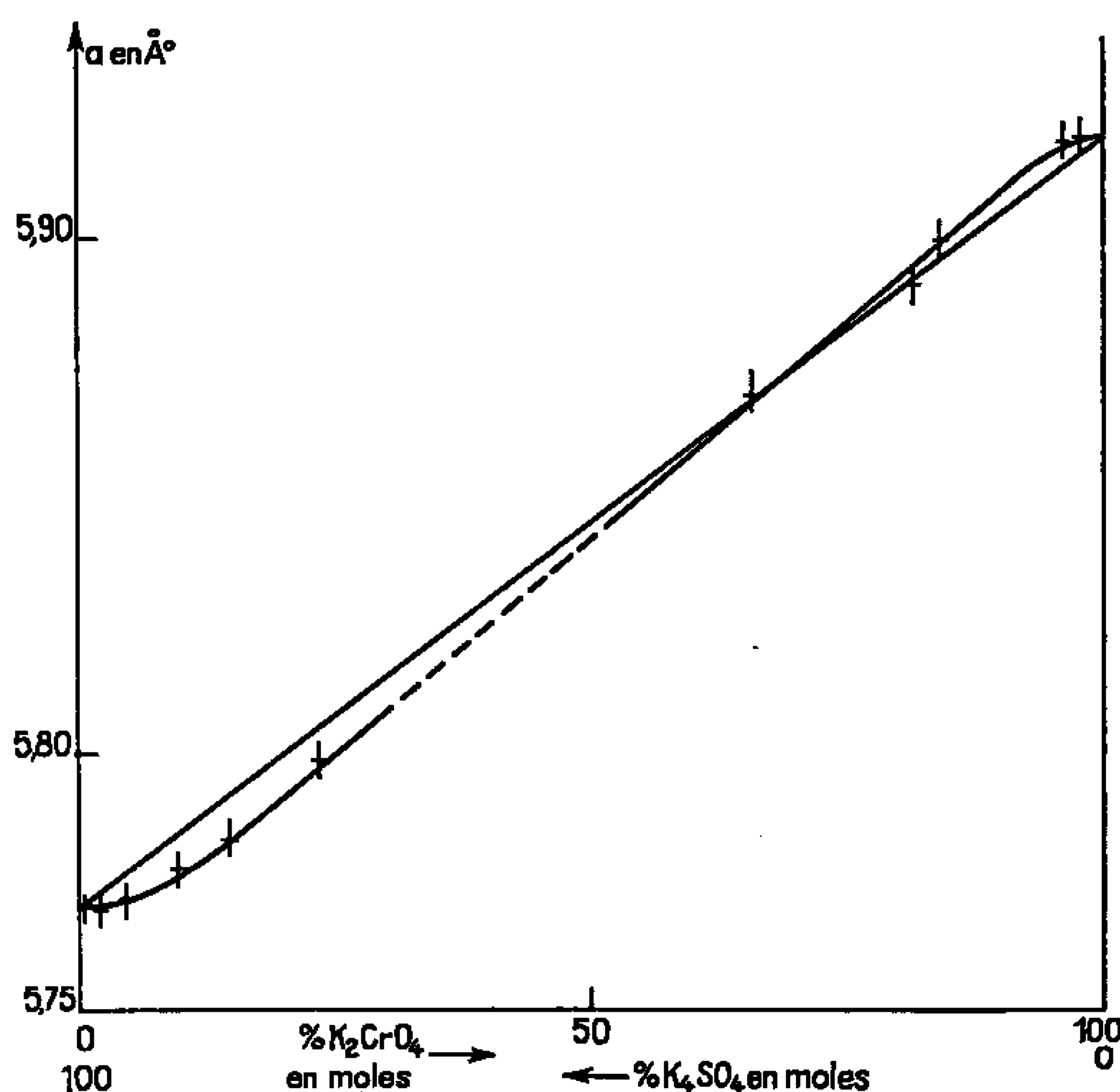


Fig. 1. — Variation du paramètre *a* des cristaux mixtes en fonction de leur composition.

continues (¹) à ces solutions montre qu'aucun complexe n'existe dans la phase liquide. Les ions $CrO_4^{=}$ et $SO_4^{=}$, dans les phases solides et liquide, sont dosés par voies chimique et spectrophotométrique.

Les cristaux de sulfate et de chromate de potassium appartiennent au système orthorhombique. Leur groupe spatial est V_h^{16} et leurs paramètres absolus sont voisins :

K_2SO_4 : $a = 5,770$ Å, $b = 10,07$ Å, $c = 7,48$ Å;

K_2CrO_4 : $a = 5,920$ Å, $b = 10,40$ Å, $c = 7,61$ Å.

Les solutions solides de ces deux sels sont également orthorhombiques.

Par la méthode du cristal tournant et à l'aide de la radiation $\lambda_{K_\alpha} = 1,5405$ Å du cuivre, nous avons déterminé le paramètre *a* de chaque cristal mixte obtenu. Le tableau rend compte des valeurs numériques trouvées et la figure 1 montre la variation de ce paramètre en fonction de la composition des cristaux.

N°.	% en moles de K_2CrO_4 dans les solutions saturées (*).	% en moles de K_2CrO_4 dans les cristaux.	$a \pm 0,003$ (Å).	$n \pm 0,002$.
a	0	0	5,770	1,495
b	39,69	0,805	5.770	1,497
c	64,17	1,97	5,770	1,502
d	83,32	5,20	5,772	1,506
e	90,00	8,79	5,778	1,509
f	94,90	13,57	5,783	1,520
g	95,29	21,98	5,799	1,540
h	96,05	29,40	–	1,560
i	96,80	52,60	–	1,617
j	97,19	63,96	5,870	1,645
k	97,22	68,18	–	1,652
l	97,49	72,02	–	1,670
m	98,02	80,95	5,892	1,690
n	98,03	82,90	5,898	1,700
o	98,74	93,50	5,920	1,715
p	100	100	5,920	1,720

(*) Rapporté à 100 moles des deux sels.

Les cristaux correspondant aux expériences *h*, *i*, *k* et *l* ont un faciès irrégulier qui n'a pas permis de mesure de paramètre. Comme le montre la figure 1, la variation de *a* en fonction de la composition cristalline n'est pas linéaire; elle présente des écarts à l'additivité et conduit à une courbe en S allongé, non symétrique, qui coupe la droite de Végard pour une teneur en chromate d'environ 65 %.

L'existence du phénomène de non-additivité qui vient d'être constaté est confirmée par l'étude de la variation d'une autre propriété cristalline : la réfraction. La mesure des indices *n* fut effectuée en immersion par la méthode de la frange de Becke en lumière monochromatique du sodium, à température déterminée. Les valeurs expérimentales de *n* sont consignées dans le tableau et conduisent à la courbe de la figure 2. Comme précédemment, nous obtenons une courbe en S allongé, non symétrique, dont l'intersection avec la droite de Végard correspond aussi, sensiblement, à la solution solide de composition $K_2[(SO_4)_{0,35}(CrO_4)_{0,65}]$.

Remarquons enfin que les cristaux obtenus au cours de cette étude ne présentent pas de variation de composition continue allant du sulfate seul au chromate. Nous n'avons, en effet, jamais pu obtenir de cristaux dont la teneur en chromate soit comprise entre 30 et 52 % environ. Notons également que ces deux valeurs limites correspondent à deux solutions aqueuses

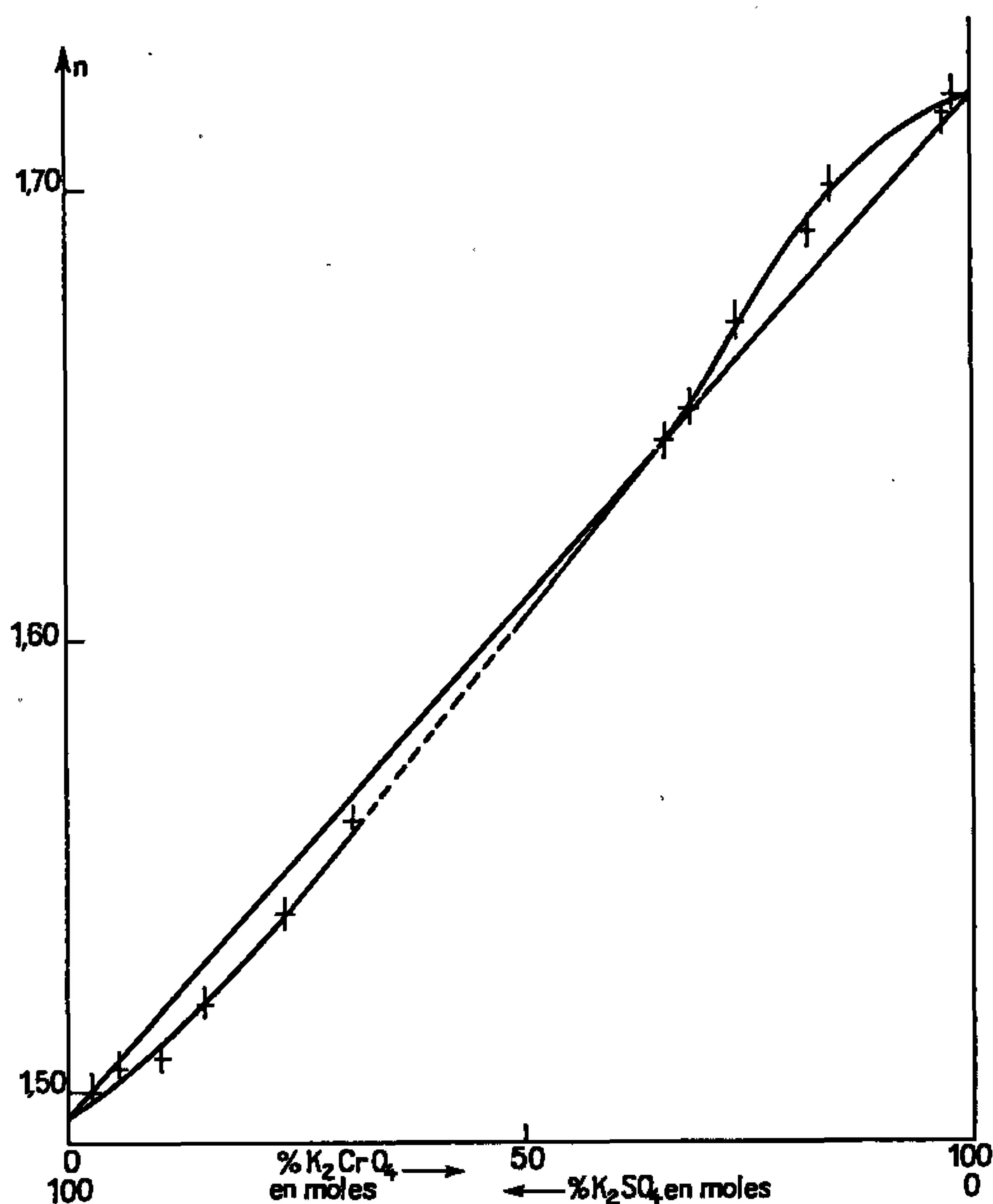


Fig. 2. — Variation de l'indice de réfraction des cristaux mixtes en fonction de leur composition.

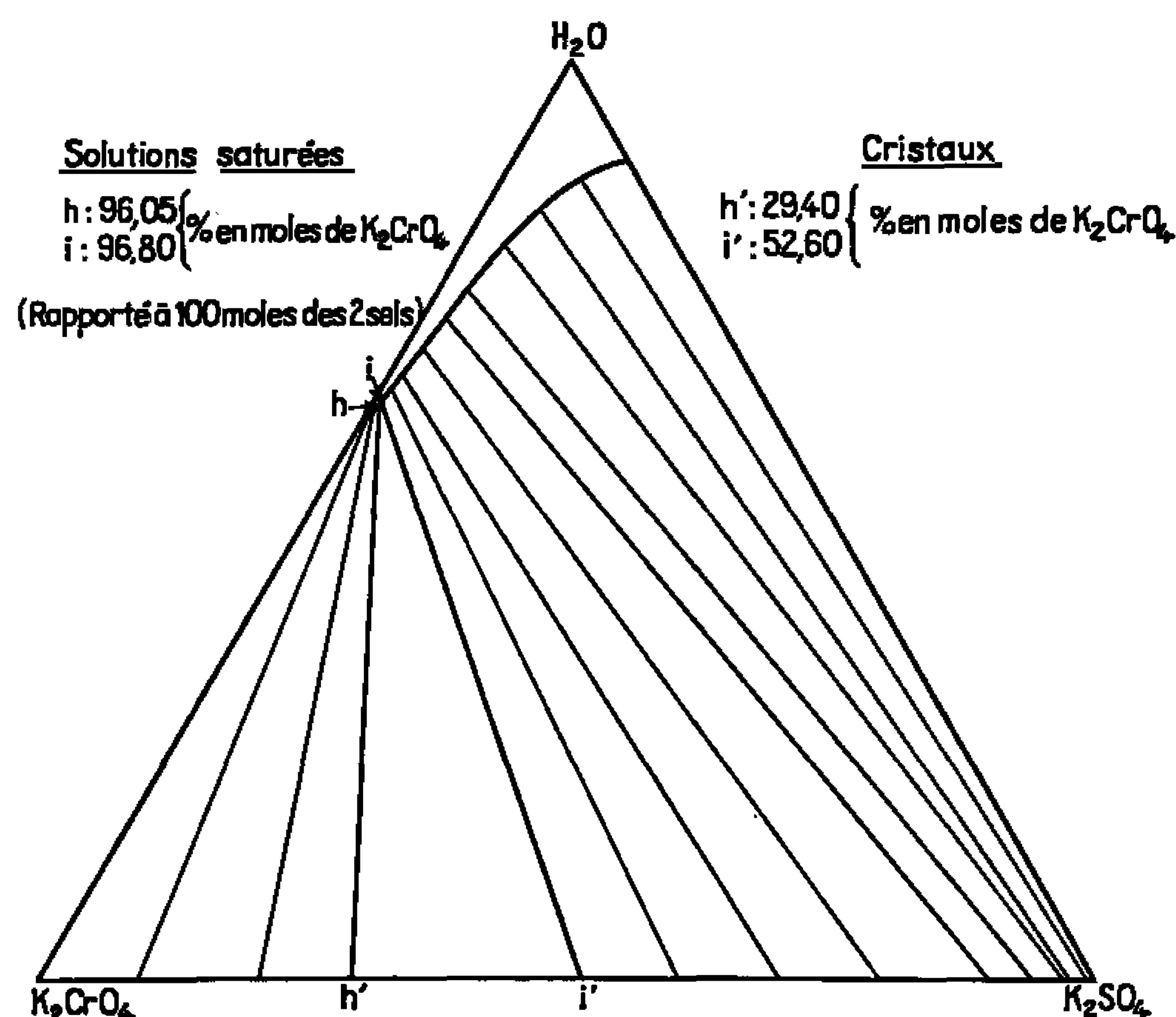


Fig. 3. — Diagramme du système K_2SO_4-K_2CrO_4-H_2O.

saturées de composition très voisines : 0,9605 et 0,9680 mole de chromate par mole de sel en solution. Cette interruption dans la composition des mixtes réalisés est mise en évidence par le tracé du diagramme K_2SO_4-K_2CrO_4-H_2O représenté sur la figure 3. Ce diagramme permet de constater qu'il ne se forme pas de solutions solides dans l'intervalle *h'i'*

correspondant aux solutions saturées *h* et *i*. Ce résultat est en accord avec l'étude théorique faite par Tammann et Sworykin [2]. Il est donc permis de penser que le sulfate et le chromate de potassium ne forment pas une série continue de solutions solides mais deux types de cristaux mixtes, l'un riche en sulfate, l'autre riche en chromate, répondant à la formule $K_2[(SO_4)_x(CrO_4)_{1-x}]$ avec, respectivement, $0 < x < 0,48$ et $0,70 < x < 1$.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.

(2) Tammann et Sworykin, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1928, p. 173.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction du dichromate de potassium par l'acide éthylène-diamine tétraacétique en milieu acide. Étude expérimentale et applications analytiques.* Note (*) de MM. **Pierre Belin** et **Pierre Fouchecourt**, présentée par M. Georges Champetier.

Le développement de l'étude expérimentale des trois processus réactionnels permet de préciser dans quelles conditions un dosage spectrophotométrique du Cr (VI) peut être envisagé.

Dans une Note précédente [1], nous avons établi qu'en milieu acide la réaction en solution du dichromate de potassium et de l'acide éthylène-diamine tétraacétique (EDTA, dont nous représentons la formule par YH_4) ne conduit pas toujours à la formation d'ion complexonate $[CrYH_2O]^-$. Celui-ci peut apparaître seul ou en présence d'ions chromiques $Cr(H_2O)_6^{3+}$ ainsi que l'ont observé Beck et Bardi [2], mais dans certaines conditions expérimentales, nous avons pu mettre en évidence une réduction intégrale des ions du Cr (VI) en ions chromiques.

Nous nous sommes d'abord proposé de délimiter avec plus de précision les conditions expérimentales requises au développement de chacun des trois processus réactionnels en opérant toujours par spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure où chaque point figuratif est défini en abscisse par la valeur du rapport $r = [EDTA]/[Cr(VI)]$ avec $[Cr(VI)] = 10^{-3}$ M, en ordonnées par le pH expérimental, pour chacune des températures de 20 et 80°C. Nous avons eu recours aux techniques expérimentales précédemment exposées [1], en y apportant une modification intéressante. En effet, il est possible de définir la nature du processus mis en jeu lorsque la réaction est en cours d'évolution en effectuant les mesures spectrophotométriques à deux longueurs d'onde $\lambda_1 = 4450$ Å et $\lambda_2 = 5450$ Å [3].

A 4 450 Å, la concentration du Cr (VI) restant est déterminée après un étalonnage préalable effectué pour une concentration en chrome total égale à 10^{-3} M; il est donc facile d'en déduire la concentration du Cr (VI) disparu égale à c.

A 5 450 Å, la densité optique de la solution est

$$D = l[\varepsilon_1[Cr(H_2O)_6^{3+}] + \varepsilon_2[CrYH_2O^-]]$$

puisque à cette longueur d'onde le coefficient d'extinction molaire de $HCrO_4^-$ est pratiquement nul. En posant

$$[CrYH_2O^-] = cx \qquad (0 \leq x \leq 1),$$
$$[Cr(H_2O)_6^{3+}] = c(1 - x),$$
$$D = lc[\varepsilon_1(1 - x) + \varepsilon_2 x].$$

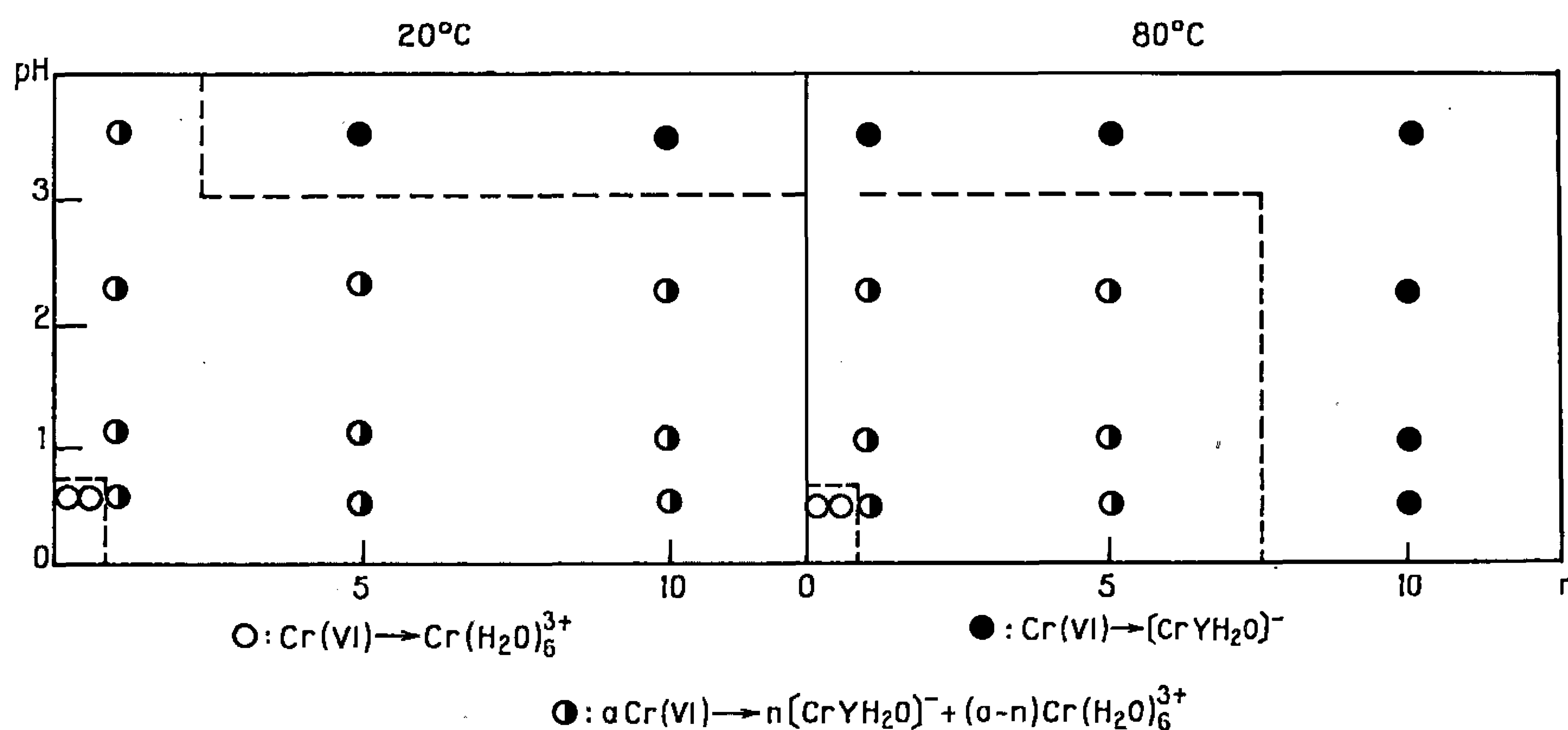
Désignons D/lc par ε', il est alors possible de déterminer $x = (\varepsilon' - \varepsilon_1)/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$.

Les résultats obtenus par cette méthode sont en parfait accord avec ceux des essais suivis par spectrophotométrie jusqu'à disparition totale du Cr (VI).

Dans les trois cas, il y a toujours passage du Cr (VI) au Cr (III), ce qui met donc bien en évidence les propriétés réductrices de l'EDTA.

Non seulement le pH et la température exercent une influence importante sur la nature du processus mais, quel que soit celui-ci, la vitesse de la réaction dépend sensiblement de ces deux facteurs.

A 80°C, la réaction évolue d'autant plus rapidement que le pH est moins élevé; toujours pour une concentration initiale en Cr (VI) égale à 10^{-3} M



et pour $r \geq 30$, la transformation intégrale du dichromate en ions complexonates est réalisée au bout d'environ 1 h 30 mn à pH 1,0 et 2 h 30 mn à pH 3,5.

A 20°C, l'évolution des essais s'étale plusieurs mois; l'influence du pH apparaît beaucoup plus complexe et pour l'instant aucune conclusion générale n'a pu être dégagée.

Les résultats de nos expériences trouvent une application analytique immédiate. En effet, Přibil et Klubalova ([4]), puis Goto et Kobayashi ([5]) ont envisagé un dosage du Cr (VI) par spectrophotométrie après transformation en ion complexonate, mais ces auteurs n'ont indiqué la technique expérimentale que d'une manière assez vague. Les présentes recherches nous conduisent à réaliser d'abord la transformation intégrale du Cr (VI) en acide $H[CrYH_2O]$ à 80°C et en milieu très acide (pH 0,5) en présence d'un grand excès d'EDTA ($r \geq 30$), car c'est dans ces conditions que la

réaction est la plus rapide. Une élévation du pH provoque ensuite l'ionisation de l'acide



$$H[CrYH_2O] \rightleftharpoons H^+ + CrYH_2O^-,$$

ce qui entraîne une augmentation de l'absorption des solutions.

C'est à un pH compris entre 3,5 et 6,0 que l'absorption est la plus importante, donc c'est dans ces conditions et à $\lambda = 5\,450$ Å qu'il conviendra d'effectuer les mesures. On voit donc que pour le dosage spectrophotométrique du Cr (VI) à l'état d'ion complexonate les conditions expérimentales optimales requises pour effectuer la réaction ne coïncident pas avec celles pour lesquelles l'absorption de la solution est maximale, comme c'est le cas pour le dosage spectrophotométrique du Cr (III).

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) P. Fouchecourt et P. Belin, *Comptes rendus*, 262, Série C, 1966, p. 605.
(2) M. Beck et I. Bardi, *Magy. Kem. Folyarat.*, 69, 1963, p. 60.
(3) P. Fouchecourt, *Diplôme d'Études supérieures*, Poitiers, 1966.
(4) R. Pribĭl et J. Klubalova, *Collect. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 15, 1950, p. 42.
(5) H. Goto et J. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Japan*, 75, 1954, p. 964.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
Collège Scientifique Universitaire,
parc de Grandmont, Tours, Indre-et-Loire.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Halocétones : sur les α-dichlorocycloheptanones. Préparation et structure.* Note (*) de M. **Dang Quoc Quan**, présentée par M. Paul Pascal.

Trois α-dichlorocycloheptanones isomères ont été synthétisées et leur structure étudiée par les dérivés caractéristiques et par spectrométrie, résonance magnétique nucléaire (R. M. N.), infrarouge (I. R.) et ultraviolette (U. V.).

Les dichlorocycloheptanones ont été peu étudiées. Par action du chlore sur la cycloheptanone dissoute dans le méthanol, Hesse et coll. ont isolé un composé symétrique, F 59-60° (1). Triebs et coll. (2) ont séparé deux isomères symétriques, F 62,5 et 75°, comme sous-produits dans la préparation de l'éthylène cétal de la dichlorocycloheptanone.

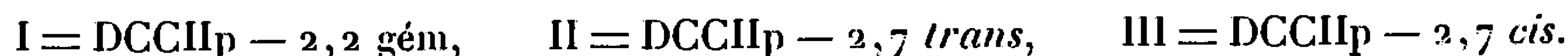
En vue d'obtenir l'isomère géminé non encore isolé jusqu'ici, nous avons appliqué à la cycloheptanone la méthode utilisée pour préparer les α-dichlorocyclohexanones [(3), (4)]. A 0,5 mole de cycloheptanone dissoute dans le mélange chlorure de méthylène-dioxanne anhydres, on ajoute du chlorure de sulfuryle (1 mole) goutte à goutte sur bain de glace, sous éclairage. Après 24 h de repos, lavage soigné à l'eau et à l'eau bicarbonatée, dessiccation, on sépare par distillation et recristallisation les trois α-dichlorocycloheptanones isomères suivantes (analyse en C, H, O, Cl et R_M exactes).

Tableau I.

Constantes des α-dichlorocycloheptanones.

	I.	II.	III.
$É_{0,3}$ (°C)	56-57	66-67	76-77
n_D^{20}	1,4997	–	–
d_{20}^{20}	1,265	–	–
n_D^{75}	1,4806	1,4850	1,4945
$d_{75,5}^{75,5}$	1,229	1,239	1,263
F (°C)	14 (hexane)	62 (hexane)	75 (chloroforme)
Rdt (%) en produit purifié	25, n_D^{20} 1,4983-1,5007	23, F 56-62°	2, F 72-74°

Les points d'ébullition, indices de réfraction et densités ainsi que les temps de rétention chromatographique sur brique de silicone sont dans l'ordre I < II < III (sauf en chromatographie où II ≠ III) comme pour les dichlorocyclohexanones [(3), (4)] et les dichlorocyclopentanones (5) : gém < *trans* < *cis*. Ceci suggère les structures suivantes :


I = DCCHp — 2,2 gém, II = DCCHp — 2,7 *trans*, III = DCCHp — 2,7 *cis*.

Avec la dinitro-2.4-phénylhydrazine, suivant la méthode de Ramirez [6] utilisée par nous pour les dichlorocyclohexanones [4] (acide sulfurique-méthanol-eau, à froid), nous obtenons avec I, l'osazone de la cycloheptane dione-1.2, F 203-205° (aiguilles orangées dans le dioxanne) correspondant à la formule $C_{19}H_{18}N_8O_8$, $C_4H_8O_2$, spectre ultraviolet dans $CHCl_3$: $\lambda_m = 350$ mμ, ε = 38 000 (épaulement vers 380 mμ, ε = 35 000) [7], tandis qu'avec II et III nous retrouvons les dinitrophénylhydrazones dichlorées [2] :

DNPH de II, F 129-130° (jaune) (dioxanne-méthanol);

DNPH de III, F 149-150° (jaune orangé) (mêmes solvants),

ce qui confirme que I est l'isomère géminé et II, III les symétriques.

Les spectres R. M. N., I. R. et U. V. (*voir* tableau II) apportent de nouvelles preuves de structure.

TABLEAU II.

R. M. N. (*) δ.10⁻⁶ (TMS).		I. R. (**). ν_{CO}.	Δν.	U. V. (***). λ_m (mμ).	Δλ.	ε.	Δε.
			Cycloheptanone.				
–		1701	–	290	–	15	–
			Chlorocycloheptanone.				
–		1707	+ 6 a	301	+11	35	+20
–		1718	+17 e	–	–	–	–
			Dichlorocycloheptanone I (gem).				
2,71	4 H	1737	+36 ae	295	+ 5	34	+19
1,70	6 H	–	–	–	–	–	–
			Dichlorocycloheptanone II (*trans*).				
4,70	2 H	–	–	–	–	–	–
2,38	2 H	1739	+38 ae	298	+ 8	44	+29
2,05	2 H	–	–	–	–	–	–
1,73	4 H	–	–	–	–	–	–
			Dichlorocycloheptanone III (*cis*).				
4,62	2 H	1713	+12 aa	308,5	+18,5	31	+16
2,21	4 H	1750	+49 ee	–	–	–	–
1,80	4 H	–	–	–	–	–	–

(*) Au Varian A 60 A, dans CCl_4 avec le tétraméthylsilane comme référence. (Mlle Michon a effectué ces mesures au Laboratoire de M. le Professeur Kirrmann, École Normale Supérieure, Paris.)

(**) Au Beckmann IR 10, dans CCl_4.

(***) Au Beckmann DK 2, dans le cyclohexane. a, chlore axial; e, chlore équatorial.

Les spectres R. M. N. distinguent les isomères symétriques de l'isomère géminé : les multiplets à 4,6-4,7.10⁻⁶ doivent être attribués sans ambiguïté aux protons portés par les carbones chlorés en α du carbonyle :

déplacement chimique nettement plus fort que pour les autres protons par suite des effets écran combinés du chlore et du carbonyle (8). Ces multiplets sont présents dans II et III (supposés symétriques) et absents dans I (géminé). Les autres multiplets peuvent être attribués ainsi : 2,71 : protons des C en α du CO ou du CCl_2; 2,38, 2,05, 2,21 : protons des C en α des CHCl; 1,70, 1,73, 1,80 : autres protons du cycle heptagonal.

La spectrométrie infrarouge semble permettre une nette distinction entre l'isomère *cis* et les autres isomères, par une extension des règles de Corey [(9), (4)] au cycle heptagonal (10). I et II présentent chacune une bande d'absorption unique dans la zone 1700-1800 cm^{-1} des ν_{CO}; III deux bandes nettement séparées. Un phénomène analogue a été observé sur les α-dibromocyclohexanones (4), les α-dichlorocyclohexanones [(3), (4)], les α-dibromocycloheptanones (11) et les α-dichlorocycloheptanones (2). Dans tous ces cas, et spécialement le dernier (2), le dédoublement de la bande ν_{CO} a été attribué à l'existence de deux conformations différentes chez l'isomère *cis* : l'une avec les liaisons C-halogène et la liaison CO situées dans un même plan, et l'autre où elles sont dans des plans différents. Cette double conformation semble être justifiée par les répulsions électrostatiques entre les liaisons C-halogène entre elles d'une part, et avec le carbonyle d'autre part. Récemment, pour le cas de la 2.6-dichlorocyclohexanone *cis*, on a attribué le dédoublement à une cause non conformationnelle, par exemple à une résonance de Fermi entre la fondamentale ν_{CO} avec l'harmonique d'une des bandes situées dans la zone des $\nu_{CO}/2$ (14). Cependant la cycloheptanone (IV), son dérivé monochloré (V), ses dérivés dichlorés I, II et III présentent également des bandes d'intensités comparables dans la zone $\nu_{CO}/2$, IV : 850; V : 832, 851, 864; I : 840, 872; II : 867; III : 857, 873 cm^{-1}; pourtant V et III sont seuls à présenter un dédoublement de la bande ν_{CO} (un fait analogue est d'ailleurs observé chez leurs homologues en C_6). Cela permet de supposer que le dédoublement de la bande ν_{CO} serait dû plutôt à deux conformations différentes qu'à une résonance de Fermi, la nature précise de ces deux conformations restant à déterminer. Après les calculs électroniques de Hendrickson sur le cycloheptane (10), il est probable que les isomères géminé I et *trans* II adopteraient la conformation chaise tordue (10) avec un chlore axial et un chlore équatorial; pour l'isomère *cis*, par contre, vu la symétrie spéciale qu'il possède dans la formule plane, il pourrait adopter la conformation chaise (10) avec deux chlores, soit axiaux, soit équatoriaux, la conformation diéquatoriale correspondant à la plus forte fréquence. Ceci semble être justifié par le fait qu'en passant du tétrachlorure de carbone ou du sulfure de carbone à l'acétonitrile ou au nitrométhane, solvants plus polaires, l'intensité de cette dernière bande augmente nettement aux dépens de l'autre.

La structure *cis* de l'isomère III paraît donc très probable, bien que la nature exacte des conformations exige des études plus poussées.

La spectrométrie ultraviolette à elle seule ne permet pas de conclusions aussi nettes que l'I. R. et la R. M. N., mais les attributions de structure précédentes semblent compatibles avec une application qualitative des règles de Cookson [([12]), ([4])] : un chlore en α du CO produisant un déplacement bathochrome de l'ordre de + 16 mμ avec un fort effet hyperchrome, s'il est axial, et un déplacement hypsochrome de — 6 cm^{-1} environ avec peu de variation de l'intensité s'il est équatorial. On doit prévoir ici pour les isomères géminé et *trans*, un faible déplacement bathochrome, avec Δλ légèrement plus faible pour le géminé [([3]), ([4])]; c'est le cas de I et II. Pour le composé *cis* la conformation diaxiale donnerait lieu à un fort effet bathochrome et hyperchrome, la conformation diéquatoriale à un effet hypsochrome avec faible variation de l'intensité. En fait, pour l'isomère III, on a, non pas deux maximums, mais un seul maximum intermédiaire entre les effets prévus, ce qui a d'ailleurs été remarqué pour les mélanges des chloro-2 tertiobutyl-4 cyclohexanones isomères ([13]), pour la chloro-2 cyclohexanone ([4]) et la chloro-2 cycloheptanone.

(*) Séance du 1er août 1966.

([1]) G. Hesse et F. Urbanek, *Ann. Chem.*, 604, 1957, p. 47 et réf. citées.
([2]) W. Triebs et P. Grossmann, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 267.
([3]) Dang Quoc Quan, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1961.
([4]) Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2247, et réf. citées.
([5]) Dang Quoc Quan, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 924.
([6]) F. Ramirez et A. F. Kirby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4331.
([7]) J. W. Cook, R. A. Raphael et A. I. Scott, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4416.
([8]) J. Wiemann et coll., *Relations entre la structure et les propriétés physiques*, Masson, Paris, 1965, p. 312.
([9]) E. J. Corey et H. J. Burke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1965, p. 5418.
([10]) J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4537.
([11]) D. Lloyd, D. R. Marshall et M. Randall, *Chem. Ind.*, 1960, p. 1132.
([12]) D. M. R. Barton et R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 44.
([13]) N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja et N. A. Lebel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.
([14]) J. Reisse, P. A. Peters, R. Ottinger, J. P. Bervelt et G. Chiurdoglu, *Tetrahedron Lett.*, 23, 1966, p. 2511.

(*C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Toxicités,
205, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction d'ε-dicétones de formule* R-CO-$(CH_2)_4$-CO-R *par différents métaux en milieu anhydre. Étude stéréochimique des composés cyclopentaniques obtenus.* Note (*) de M. **Joseph Wiemann** et Mlle **Annie Jacquet**, présentée par M. Georges Champetier.

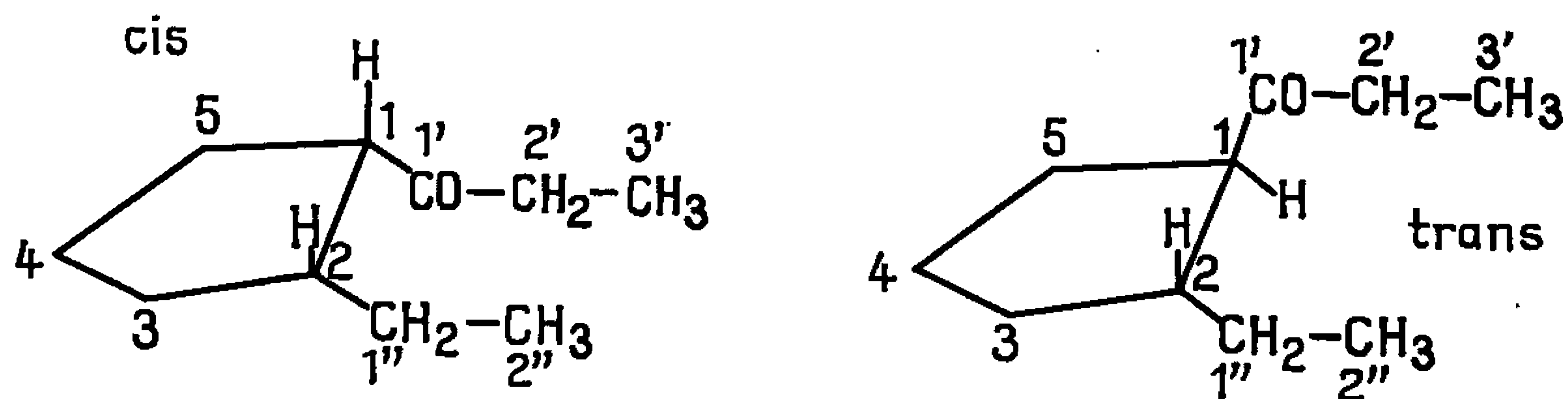
Une série de synthèses à partir des (alcoyl-2 cyclopentényl-1) alcoylcétone (II) (R = C_2H_5 ou C_3H_7) ont, par comparaison en C. P. P. V., infrarouge et R. M. N., permis de préciser la stéréochimie des composés cyclopentaniques obtenus dans les différentes réductions. Ainsi, avec R = C_2H_5, on obtient l'isomère *trans* de l'(éthyl-2 cyclopentyl) éthylcétone (IV) (par Mg + $HgCl_2$ dans xylène + pyridine anhydres), ou un mélange de *cis* et *trans* (éthyl-2 cyclopentyl) éthylcarbinol (VI) (par lithium dans éther anhydre). Dans le cas où R = C_3H_7, cette dernière méthode (lithium dans éther anhydre) est stéréospécifique : on isole l'isomère *trans* du (propyl-2 cyclopentyl) propylcarbinol (VI).

R = C_5H_2. — En réduisant la décanedione-3.8 par la méthode C (Mg + $MgCl_2$ dans xylène + pyridine anhydres), nous avons isolé un composé (IV) (liquide) : $É_{0,2}$ 38°,5, $n_D^{23,5}$ 1,4500. Analyse : $C_{10}H_{18}O$, calculé %, C 78,94; H 10,52; trouvé %, C 79,16; H 10,82. Infrarouge : 1706 cm^{-1}. Semicarbazone (éthanol), F 102-104°.

R	Mode de réduction	II (CO R, R)	IV trans (CO R, H, H, R)	IV cis (CO-R, H, R, H)	VI trans (CHOH-R, H, H, R)	VI cis (CHOH R, H, R, H)
C_2H_5		H2, Ni →	(20 %	+ 80 %)	KBH4 → (20 %	+ 80 %)
	C	→	(100 %)			
	D		(60 %	+ 40 %) ← oxydation	(60 %	+ 40 %)
C_3H_7			H2, Ni →	(100 %) →		(100 %)
	D		(100 %)	← oxydation	(100 %)	

Par ailleurs, nous avons hydrogéné sur nickel de Raney l'(éthyl-2 cyclopentényl-1) éthylcétone (II). L'hydrogénation catalytique conduit surtout au dérivé *cis*. Or, par chromatographie de partage en phase vapeur (C. P. P. V.), nous avons constaté que le produit d'hydrogénation présente deux pics (80 et 20 %), le pic le plus intense correspondant à l'isomère *cis*, le moins intense à l'isomère *trans*. Nous avons également observé que

le pic le moins intense (isomère *trans*) a le même temps de rétention, dans les mêmes conditions, que le composé (IV) décrit ci-avant. Donc, le corps obtenu dans la réduction C est bien l'isomère *trans* de l'(éthyl-2 cyclopentyl) éthylcétone (IV). Les spectres infrarouges des deux isomères sont sensiblement identiques : 1706 cm^{-1}. Par contre, les spectres de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) présentent des différences notables. En effet, dans l'isomère *cis*, les protons du méthylène 1″ sont déplacés vers les champs faibles, car ils sont situés au voisinage du carbonyle 1′. Dans l'isomère *trans*, au contraire, le carbonyle est éloigné du méthylène 1″ et par conséquent sans action sur ces protons.



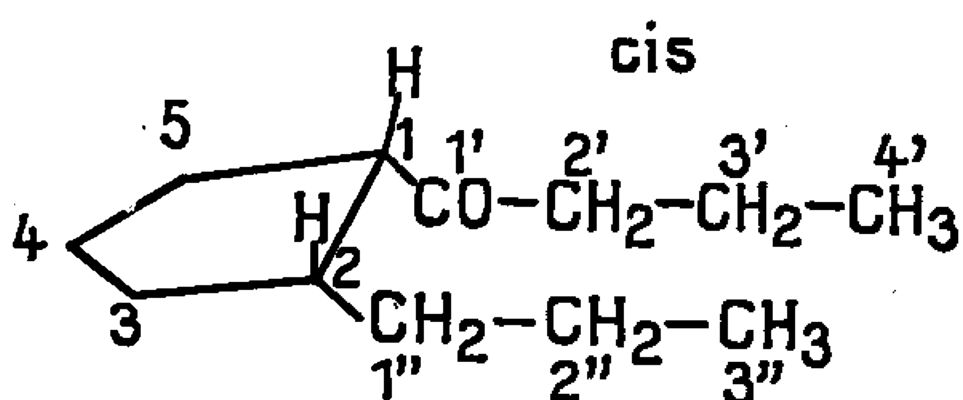
Dans la réduction D (lithium dans éther anhydre) nous avons isolé le composé (VI) (liquide) : $\acute{E}_{11}$ 94°. Analyse $C_{10}H_{20}O$. Infrarouge 3 333 cm^{-1}.

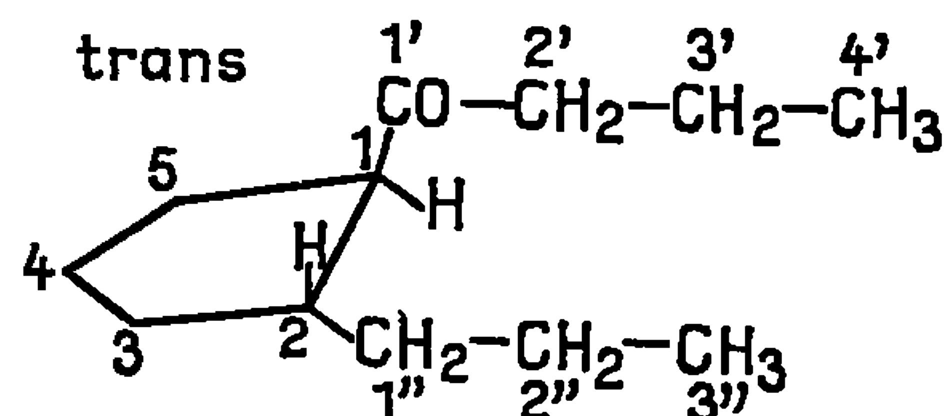
D'autre part, en réduisant par le borhydrure de potassium le mélange de *cis* (80 %) et *trans* (20 %) (éthyl-2 cyclopentyl) éthylcétone (IV), nous avons obtenu, dans les mêmes proportions, un mélange de *cis* et *trans* (éthyl-2 cyclopentyl) éthylcarbinol (VI). Par comparaison des temps de rétention en C. P. P. V., nous avons constaté que le composé décrit ci-dessus était bien également un mélange des deux isomères de l'(éthyl-2 cyclopentyl) éthylcarbinol (VI), mais de composition différente : 60 % de *trans* pour 40 % de *cis*. Les spectres de R. M. N., pris dans les mêmes conditions, ne présentent pas de différence. De plus, en oxydant l'alcool (VI) par le réactif de Jones [1], isolé par la méthode D, nous avons obtenu un mélange de *trans* (60 %) et *cis* (40 %) (éthyl-2, cyclopentyl) éthyleétone (IV), identifié par comparaison des temps de rétention en C. P. P. V. avec l'isomère *trans* pur et le mélange de *cis* (80 %) et *trans* (20 %) (éthyl-2 cyclopentyl) éthylcétone (IV).

$R = C_3H_7$. — En réduisant la dodécanedione-4.9 par la méthode D (lithium dans l'éther anhydre), nous avons isolé un alcool (VI) (liquide) : $\acute{E}_{0,1}$ 61-62°; n_D^{15} 1,4635. Analyse : $C_{12}H_{24}O$, calculé %, C 78,26; H 13,04; trouvé %, C 78,21; H 12,77. Infrarouge 3 333 cm^{-1}. En l'oxydant par le réactif de Jones [1], nous avons obtenu une cétone (IV) (liquide) : $\acute{E}_{11}$ 107°. Infrarouge 1708 cm^{-1}. Semicarbazonc (éther de pétrole), F 71-71°,5.

D'autre part, en hydrogénant sur nickel de Raney la (propyl-2 cyclopentényl-1) propylcétone (II), nous avons obtenu pur l'isomère *cis* de la (propyl-2 cyclopentyl) propylcétone (IV *cis*) (liquide) : $\acute{E}_{12}$ 108°; n_D^{24} 1,4505.

Infrarouge 1709 cm^{-1}. Le composé (IV *cis*) réduit par le borhydrure de potassium nous a conduits à l'isomère *cis* pur du (propyl-2 cyclopentyl) propylcarbinol (VI *cis*) (liquide) : $É_{11}$ 108°; n_D^{24} 1,4624. Infrarouge 3 333 cm^{-1}. Les spectres infrarouge et R. M. N., pris dans les mêmes conditions, de l'alcool (VI *cis*) et du composé (VI) décrit plus haut sont identiques. Cependant, ces composés ne présentent pas les mêmes temps de rétention en C. P. P. V. Par conséquent, le composé décrit plus haut est l'isomère *trans* du (propyl-2 cyclopentyl) propylcarbinol (VI *trans*). Son produit d'oxydation, par le réactif de Jones ([1]), que nous avons déjà décrit, est donc l'isomère *trans* de la (propyl-2 cyclopentyl) propylcétone (IV). Les spectres infrarouges de ces deux isomères ne présentent pas de différence notable. Par contre, les spectres de R. M. N. confirment la stéréochimie. Comme dans le cas où $R = C_2H_5$, les protons du méthylène 1″ sont soumis à l'action du carbonyle dans l'isomère *cis*, alors qu'ils ne le sont pas dans l'isomère *trans*. Ils sont donc plus déplacés vers les champs faibles dans l'isomère *cis* que dans l'isomère *trans*. C'est ce que nous observons.





Nous devons signaler également que seul l'isomère *trans* ($R = C_2H_5$ et C_3H_7) de l'(alcoyl-2 cyclopentyl) alcoylcétone (IV) donne une semicarbazone, tandis qu'il n'a pas été possible d'en obtenir pour l'isomère *cis*. Ceci peut s'expliquer par un plus faible encombrement du carbonyle dans la forme *trans* que dans la forme *cis*.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

([1]) Bowden Heilbron, Jones et Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 39.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet isotopique du deutérium sur les vitesses des réactions organiques : hydrolyse d'acétals cycliques α-deutérés.* Note (*) de MM. **François Guinot** et **Gérard Lamaty**, transmise par M. Max Mousseron.

Les acétals cycliques des cétones suivantes ont été préparés : acétone, cyclopentanone, cyclohexanone, cycloheptanone, *cis*-décalone-2. Leurs vitesses d'hydrolyse acide ont été mesurées dans l'eau/dioxane, 40/60 en volume. Les effets isotopiques sont respectivement de 1,137, 1,157, 1,123, 1,071 et 1,100. L'origine de tels effets est discutée, en relation avec la structure de l'état de transition.

Depuis quelques années, l'effet isotopique secondaire du deutérium est devenu un moyen efficace d'investigation du mécanisme des réactions (1). Le domaine des réactions de substitution nucléophile sur le carbone saturé est le mieux connu, alors que peu de travaux ont été faits sur les réactions des composés carbonylés. Dans le cas des réactions d'addition nucléophile, les études systématiques, à notre connaissance, sont rares [(2), (3), (4)].

Toutes ces études ont trait à des réactions qui impliquent le passage d'un carbone tricoordonné à un carbone tétracoordonné. Mais les réactions inverses sont encore moins bien connues ; nous n'avons relevé que le travail de Shiner et Cross (5), sur l'hydrolyse acide de quelques diéthylacétals.

L'interprétation de tous ces résultats s'est révélée très délicate. En particulier, les données actuelles sur la nature des états de transition ne permettent pas de rendre compte des effets isotopiques observés. C'est pourquoi, nous avons pensé développer les travaux de Shiner et Cross.

A cet effet, nous avons préparé les acétals cycliques des cétones normales et deutérées suivantes, avec le diéthylène glycol : acétone, cyclopentanone, cyclohexanone, cycloheptanone, *cis*-décalone-2. Nous avons mesuré leurs vitesses d'hydrolyse acide, dans le mélange de solvants eau/dioxane, 40/60 en volume.

Nous avions précédemment montré (6) que la constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée, par dilatométrie, avec une grande précision, nécessaire pour l'étude d'un effet isotopique faible, *a priori*.

Nos résultats sont groupés dans le tableau suivant, dans lequel nous avons porté les constantes de vitesse des produits normaux et deutérés, l'effet isotopique observé, le pourcentage de deutération, l'effet isotopique corrigé (correspondant à 100 % de deutération et en supposant que les hydrogènes en α sont tous équivalents).

Acétal de	k_H (l.mol.$^{-1}$ s^{-1}).	k_D l.mol.$^{-1}$ s^{-1}).	$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{exp}$.	% deutération.	$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{corr}$.
Acétone	1,812.10^{-2}	1,698.10^{-2}	1,067	52	1,137
Cyclopentanone	7,462 »	6,682 »	1,117	77	1,157
Cyclohexanone	0,741 »	0,665 »	1,115	94	1,123
Cycloheptanone	4,880 »	4,588 »	1,064	90	1,071
Cis-décalone-2	0,780 »	0,724 »	1,115	79	1,100

Les k_H/k_D expérimentaux sont connus avec une précision meilleure que 0,4 %. Les pourcentages de deutération ont été mesurés par la méthode du gradient de densité.

Les cétones deutérées ont été préparées par échange en continu du sel d'énaminium, puis décomposition par D_2O. Leur taux de deutération, déterminé par R. M. N., est toujours supérieur à 95 %. Nous observons une diminution de ce taux, comme Shiner et Cross, lors de la synthèse des acétals. Elle reste inexpliquée.

Discussion. — Seul élément de comparaison avec le travail de Shiner et Cross, l'acétal de l'acétone conduit à un effet isotopique de 1,137. Ces auteurs déterminant ce même effet dans des mélanges eau/dioxane, 10/90 et 50/50, trouvent des valeurs de k_H/k_D de 1,145 et 1,125, respectivement. Notre valeur est donc compatible avec celles-ci. Elle montre que le passage d'un acétal non cyclique à un acétal cyclique ne modifie pas de façon notable l'effet isotopique.

Notons, tout d'abord, que les effets observés sont faibles, par rapport à ce qu'on pouvait attendre. Il est classique de comparer un carbonyle à l'ion carbonium produit dans la solvolyse d'un tosylate secondaire ([7]); une similitude, plus accusée encore, devrait apparaître entre ce carbonium et l'ion carbonium-oxonium produit intermédiairement dans l'hydrolyse des acétals. Ceci conduirait à des effets isotopiques du même ordre de grandeur.

Rappelons que k_H/k_D est égal à 1,55 pour le tosylate d'isopropyle ([8]), à 2,06 pour celui du cyclopentyle ([9]), à 2,34 pour celui du cyclohexyle ([10]).

Cette divergence entre les résultats escomptés et observés ne peut se comprendre en termes d'effets inductifs, stériques ou hyperconjugatifs.

Plusieurs explications, à notre avis, peuvent être avancées :

1° La différence des basicités entre un acétal et son homologue deutéré varie d'un composé à l'autre. Il intervient donc un effet isotopique, puisque la première étape de l'hydrolyse est une protonation rapide et réversible d'un oxygène du cycle dioxolannique.

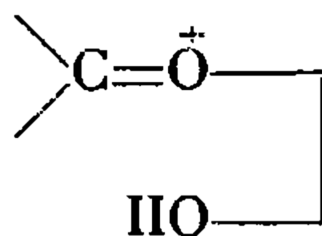
L'exemple des acides carboxyliques deutérés laisse prévoir que cet effet sera faible et que le dioxolanne deutéré sera plus basique que le normal.

D'autre part, on peut espérer qu'il sera le même dans tous les cas envisagés, puisqu'on lui attribue une origine purement inductive et que

les dioxolannes étudiés ont tous le même nombre de deutérium en α du carbonyle.

Ce facteur ne semble donc pas être responsable de la divergence observée.

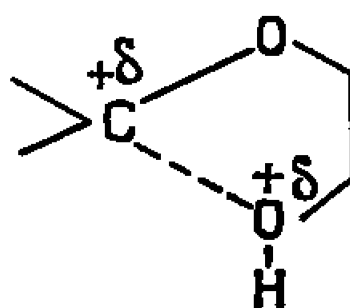
2° L'état de transition serait un cation complètement formé, dans lequel la charge positive est entièrement portée par l'oxygène :



Dans ce cas, il n'y a plus de comparaison possible avec un carbonium; et il n'y a plus possibilité pour les hydrogènes en α du carbonyle d'exercer un effet hyperconjugatif.

Pour montrer que la charge positive se trouve ou non sur l'oxygène, il nous suffira, prochainement, de synthétiser les acétals avec de l'éthylène glycol tétradeutéré et d'observer l'effet isotopique.

3° L'ion carbonium-oxonium ne serait pas l'état de transition, mais un intermédiaire réactionnel, placé après l'état de transition dans le diagramme énergie/avancement de la réaction. Dans l'état de transition, la liaison carbone-oxygène ne serait pas entièrement rompue et le carbone, siège de la réaction, conserverait une structure tétragonale.



Par suite, la stabilisation du carbonium par recouvrement entre les orbitales des liaisons carbone-hydrogène (ou deutérium), adjacentes et l'orbitale *p* vacante, ne serait que partielle et malaisée; ce qui expliquerait le faible effet isotopique observé. Une dépendance conformationnelle deviendrait plus difficile à imaginer.

Notre préférence va à ce dernier type d'explications, pour les raisons suivantes :

a. Le rapport k_H/k_D est, pour l'acétal de la cyclopentanone, supérieur à celui de la cyclohexanone; dans le cas d'une intervention d'effet hyperconjugatif, on observerait l'inverse.

b. La différence de réactivité entre les cétones cyclaniques est nettement inférieure à celle qu'on observe habituellement, lorsque le changement d'hybridation est totalement réalisée dans l'état de transition.

Pour ne comparer que les cycles à cinq et six éléments, le rapport des réactivités fait intervenir un facteur de 125, dans la solvolyse des

Cl-1-Me-1-cyclanes ([11]), de 30 et 40 environ, dans l'addition d'acide cyanhydrique ou de borohydrure.

Le rapport des réactivités des cycles en C_5 et C_6 paraît être une indication du degré de changement d'hybridation lorsqu'on passe de l'état initial à l'état de transition.

Or, nous observons un facteur de 10.

Pour vérifier ces hypothèses, en particulier le caractère plus ou moins tétragonal de l'état de transition, nous pensons poursuivre nos recherches par d'autres études d'effets isotopiques avec des substrats plus simples (formol, acétaldéhyde deutérés).

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) Références générales sur l'effet isotopique secondaire du deutérium : E. A. Halevi, *Secondary Isotope Effects* dans *Progress in Physical Organic Chemistry*, 1, p. 109, Interscience Publishers, New-York, 1963; P. Laszlo et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(2) M. L. Bender, M. S. Feng, J. M. Jones, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 1350.

(3) V. F. Raaen, Th. K. Dunham, D. D. Thompson et C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3497.

(4) P. Geneste et G. Lamaty, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4633.

(5) V. J. Shiner Jr et S. Cross, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3599.

(6) G. Lamaty et P. Servel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4805.

(7) C. S. Foote, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1853; P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1854.

(8) E. R. Thornton, *Solvolysis Mechanisms*, The Ronald Press, New-York, 1964, table 6-1, p. 208.

(9) A. Streitwieser Jr., R. H. Jagow, R. C. Fahey et S. Suzuki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2326.

(10) W. H. Saunders Jr. et K. T. Finley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1384.

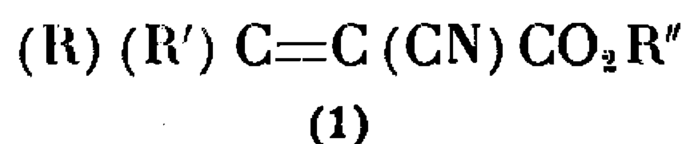
(11) H. C. Brown, J. H. Brewster et H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1894.

(*Laboratoire de Chimie organique physique de la Faculté des Sciences, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude stéréochimique des esters et acides α-cyanoacryliques par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de M. **Jack Hamelin**, transmise par M. Max Mousseron.

La R. M. N. permet de préciser la structure des α-cyanoacrylates mono et β, β-disubstitués obtenus par la méthode de Cope. La structure des acides correspondants préparés par la même méthode ou à partir des esters est également étudiée.

Dans le cadre de recherches relatives à la stéréochimie des réactions d'addition sur les composés de formule générale



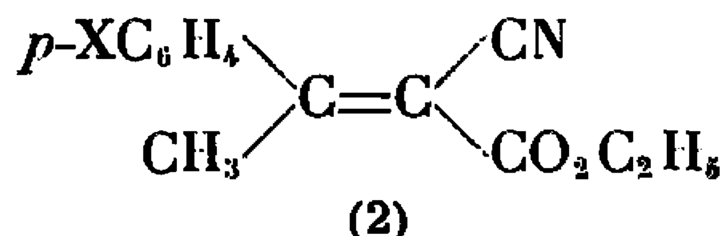
$$(R)\,(R')\,C{=}C\,(CN)\,CO_2R''$$

(1)

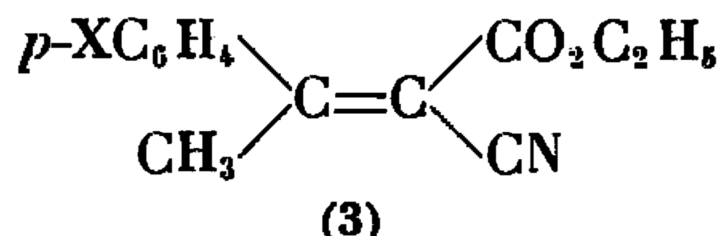
nous avons été conduit à étudier ces composés par R. M. N. Sauf indication contraire, les spectres sont enregistrés à 25 MHz et les déplacements chimiques exprimés en $\delta.10^6$ (référence interne T. M. S.).

L'étude porte sur les esters ($R'' = C_2H_5$) et les acides ($R'' = H$) pour lesquels $R' = CH_3$ ou H, R étant un radical aliphatique ou aromatique.

1° R = para. XC_6H_4, $R' = CH_3$. — *a.* $R'' = C_2H_5$. — Ces composés sont obtenus à partir des acétophénones substituées et du cyanacétate d'éthyle selon la méthode de Cope [1]. Il est établi que cette réaction conduit au mélange des deux isomères géométriques dont la structure (2) ou (3) a été précisée à l'aide des spectroscopies infrarouge et ultraviolette [2].



(2)



(3)

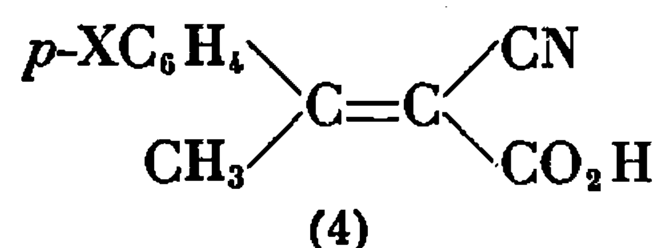
Notre étude porte sur les déplacements chimiques des protons du groupement méthyle en β. Les résultats figurent au tableau I (solutions dioxaniques).

Tableau I.

X		CH₃O.	CH₃.	H.	Cl.	NO₂.
Ester 2	$\delta.10^6$	2.61	2.59	2,61	2,60	2.63
» 3	$\delta.10^6$	2,46	2.42	2.46	2.43	2.48
Acide	$\delta.10^6$	2,61	2,60	2,60	2,60	2,62

On constate d'une manière générale que le groupement méthyle est moins protégé pour les composés (2) que pour les composés (3). Ce résultat est en accord avec les données de la littérature. En effet, l'étude des esters et nitriles α-éthyléniques montre que le déblindage est plus grand pour les protons du méthyle en position *cis* d'un groupement ester ou nitrile; de plus, ce déblindage est plus important pour les esters que pour les nitriles [(3) à (7)].

b. R″ = H. — Qu'on réalise la condensation directe des acétophénones sur l'acide cyanacétique ou qu'on hydrolyse les esters *cis* ou *trans* on obtient toujours un seul acide ([8]). Pour établir sa structure, les déplacements chimiques relatifs aux protons du groupement CH_3 en β, des acides et des esters correspondants (2) et (3) ont été étudiés dans le même solvant (tableau I). Le $\delta(CH_3)$ de l'ester (2) est le même que celui de l'acide, ce qui permet d'attribuer à ce dernier la structure



(4)

L'estérification de (4) avec le diazoéthane conduit à (2), ce qui confirme la structure proposée.

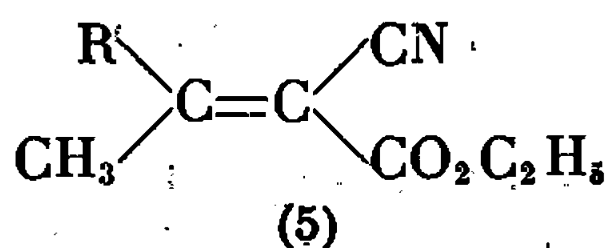
2° R = para. $XC_6H_4CH_2$, R′ = CH_3, R″ = C_2H_5. — Ces composés sont obtenus suivant la méthode de Cope ou lors de la décomposition de Δ^1 pyrazolines ([9]). La R. M. N. permet de conclure à l'existence de deux isomères géométriques qu'il n'a pas été possible de séparer. Les déplacements chimiques relatifs aux protons des radicaux CH_2 et CH_3 des groupements R et R′ figurent au tableau II (solutions dans CCl_4).

TABLEAU II.

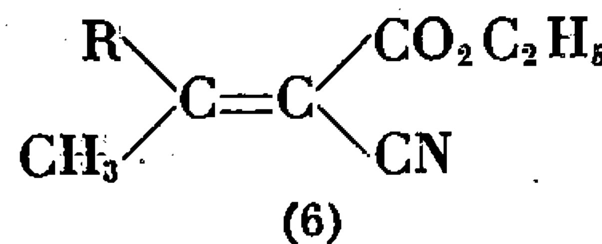
X	CH_3O.	CH_3.	H.	Cl.
CH_3 $\delta.10^6$	2,10 2,22	2,10 2,26	2,10 2,22	2,10 2,22
CH_2 $\delta.10^6$	– –	4,12 3,78	4,17 3,84	– –

On observe deux signaux attribuables aux CH_3 en β et deux signaux correspondant aux CH_2 du groupement benzyle. Par analogie avec ce qui précède, le $\delta(CH_3)$ le plus élevé est attribuable à l'isomère pour lequel $CO_2C_2H_5$ et CH_3 sont en *cis*. L'intensité des signaux montre que les deux isomères existent sensiblement dans la proportion 1/1.

3° R *est un radical alcoyle*, R′ = CH_3. — *a*. R″ = C_2H_5. — Ces composés déjà étudiés en R. M. N. [([6]), ([7])] sont préparés par la méthode de Cope ([10]) ainsi que les acides correspondants. L'ester obtenu est un mélange des isomères géométriques (5) et (6)



(5)



(6)

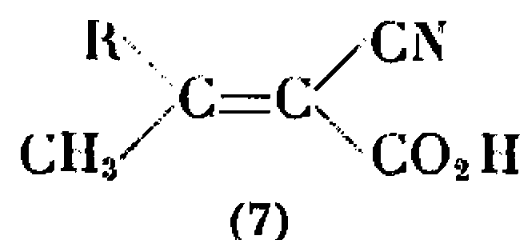
Seule la R. M. N. met en évidence l'existence des deux isomères qu'il n'a pas été possible de séparer. On observe deux signaux attribuables aux CH_3 en β et le δ le plus grand correspond à l'isomère (5). Les déplacements chimiques des protons du CH_3 en β figurent au tableau III. Les composés sont examinés en solution dans le dioxanne. A la précision

des mesures ($0,02.10^{-6}$) les solutions dans CCl_4 donnent les mêmes valeurs de δ.

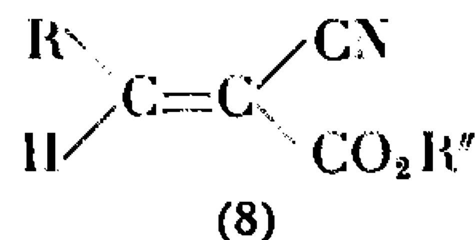
TABLEAU III.

	R..........	C_2H_5.	n-C_3H_7.	n-C_4H_9.	iso-C_3H_7.	iso-C_4H_9.
Isomère (5)	$\delta.10^6$........	2,38	2,33	2,34	2,23	2,31
» (6)	$\delta.10^6$........	2,26	2,24	2,24	2,14	2,23
Acide	$\delta.10^6$........	2,36	2,31	—	2,16	2,31

b. R″ = H. — On obtient encore un seul acide auquel la R. M. N. permet d'attribuer la structure (7) comme le montrent les résultats du tableau III.



(7)



(8)

En effet, à l'exception du cas où R = iso-C_3H_7 ; le déplacement chimique des protons du CH_3 en β est le même pour les acides et pour les esters (5). La structure (7) est confirmée de la manière suivante : l'estérification par CH_2N_2 à 0° dans l'éther anhydre de l'acide (7) avec R = n — C_3H_7 donne un seul ester $\delta.(CH_3) = 2,36.10^6$, alors que la réaction de Cope conduit au mélange des esters méthyliques isomères géométriques analogues à (5) et (6) $\delta(CH_3) = 2,36$ et $2,27.10^6$.

4° R *est un radical alcoyle*, R′ = H, R″ = C_2H_5 *ou* H. — Ces composés sont obtenus sous une seule forme isomère géométrique, on observe un seul multiplet pour l'hydrogène porté par le carbone β même à 60 MHz [11]. La position du centre de gravité de ces multiplets figure au tableau IV (solutions dioxanniques)

TABLEAU IV.

	R..........	CH_3.	C_2H_5.	n-C_3H_7.	n-C_4H_9.	iso-C_3H_7.	iso-C_4H_9.
R = C_2H_5	$\delta.10^6$........	7,71	7,62	7,60	7,61	7,40	7,60
R = H	$\delta.10^6$........	7,69	7,64	7,60	7,62	7,40	7,60

Tous ces composés (sauf pour R = iso-C_3H_7) semblent avoir la même structure (8). En effet, l'ester avec R = CH_3 présente pour ce CH_3 un $\delta = 2,21.10^6$ (centre de gravité du doublet), valeur voisine de celle trouvée pour les composés (6). De plus, traitée par CH_2N_2 dans l'éther anhydre et à 0°, l'ester avec R = n-C_4H_9 conduit uniquement au composé (5) $\delta(CH_3) = 2,34.10^6$. Nous avons établi précédemment que cette méthylation est stéréospécifique lorsque R est aromatique [12].

CONCLUSION. — *a.* Lorsque R et R′ ≠ H, la préparation des esters (1) selon Cope conduit au mélange des deux isomères géométriques dont la R. M. N. permet d'établir la structure.

b. Les acides β, β-disubstitués (1) avec R′ = CH_3 existent sous une seule forme pour laquelle R′ = CH_3 et CO_2H sont en *cis*.

c. La préparation des acides et esters monosubstitués en β par un radical R aliphatique conduit à un seul isomère pour lequel R et le groupement ester ou acide sont en *trans*. CH_2N_2 permet de réaliser une méthylation stéréospécifique des esters monosubstitués.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wickoff et E. Hardenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.

(2) H. Le Moal, R. Carrié, A. Foucaud, M. Bargain et C. Sevellec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1033 et références citées.

(3) R. R. Fraser et D. E. Mc Greer, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 505.

(4) G. S. Reddy, J. H. Goldstein et L. Handell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1300.

(5) T. Hayashi, I. Hori, H. Bara et H. Midorikawa, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 695.

(6) D. E. Mc Greer, R. S. Mc Daniel et M. G. Vinje, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1389

(7) I. Hayashi, M. Igarashi, S. Hayashi et H. Midorikawa, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 38, 1965, p. 2063.

(8) R. Carrié, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962.

(9) J. Hamelin et R. Carrié, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5545.

(10) R. Carrié, R. Bougot et B. Potteau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2859.

(11) Les spectres ont été enregistrés à 60 MHz grâce à M. le Professeur Martin, Faculté des Sciences de Nantes.

(12) J. Hamelin, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4776.

(*Groupe de Recherche de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

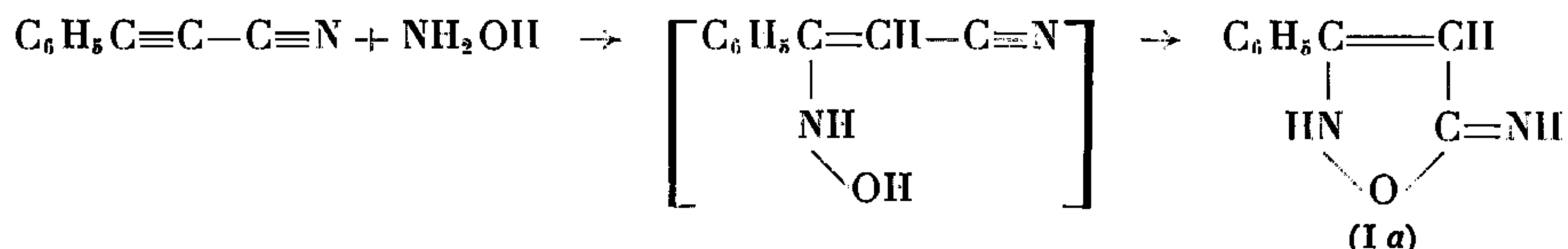
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydroxylamine sur le nitrile phénylpropiolique : synthèse de la phénylpropiolamidoxime et de l'amino-3 phényl-2 isoxazole.* Note (*) de MM. **Lucien Lopez** et **Jean Barrans**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude de l'action de l'hydroxylamine sur le nitrile phénylpropiolique a été poursuivie; en dehors de l'amino-5 phényl-3 isoxazole déjà préparé, on a isolé l'amino-3 phényl-5 isoxazole, la phénylpropiolamidoxime et son chlorhydrate.

Les nitriles à fonction simple réagissent sur l'hydroxylamine en donnant des amidoximes [1] :



En effectuant cette réaction sur le nitrile phénylpropiolique avec un excès d'hydroxylamine en solution dans le méthanol, Moureu et Lazennec [2] isolèrent un composé (I), F 111°C, ne présentant pas la fonction amidoxime, auquel ils attribuèrent la formule (I *a*) : phényl-3 isoxazolonimine-5 :



En faisant réagir le nitrile phénylpropiolique et l'hydroxylamine en quantités stœchiométriques dans l'éthanol absolu, Moureu et Lazennec obtinrent sans l'identifier un nouveau composé (X) de même formule brute que (I), F 136°C.

Reprenant ces expériences, nous avons mis en évidence non pas une, mais trois réactions lors de l'addition de l'hydroxylamine et du nitrile phénylpropiolique en quantités équimoléculaires; les rendements de ces réactions dépendant de l'alcool utilisé et de la température :

a. L'hydroxylamine peut réagir sur la triple liaison en donnant l'amino-5 phényl-3 isoxazole (I *c*);

b. L'hydroxylamine peut réagir sur le groupement nitrile en donnant la phénylpropiolamidoxime (II);

c. La phénylpropiolamidoxime peut se cycliser pour donner l'amino-3 phényl-5 isoxazole (III), probablement selon un mécanisme analogue à la cyclisation des oximes α-acétyléniques.

Le point de fusion de l'amino-3 phényl-5 isoxazole (136-137°C) est le même que celui du produit (X) que n'avaient pu identifier Moureu et Lazennec : il s'agit très certainement du même produit.

$C_6H_5C{\equiv}C{-}CN \xrightarrow{+NH_2OH}$

(a) → $[C_6H_5C(NH{-}OH){=}CH{-}CN]$ → $C_6H_5C{=}N{-}O{-}C(NH_2){=}CH$ (cycle) (I c)

Rdt % { MeOH : 90-95 % ; EtOH : 55-60 % }

(b) → $C_6H_5C{\equiv}C{-}C({=}NOH)NH_2$ (II) →(c) $C_6H_5C{=}CH{-}C(NH_2){=}N{-}O$ (cycle) (III)

Rdt % { MeOH : 5-10 % ; EtOH : 40-45 % }

Nous avons étudié la structure de l'amidoxime en examinant, principalement entre 4 000 et 2 000 cm^{-1}, son spectre d'absorption infrarouge, enregistré à l'état solide, dispersé dans le bromure de potassium, et en solution dans le tétrachlorure de carbone, au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 125 à réseau :

	ν_{OH}.	ν_{NH} as. (cm^{-1}).	ν_{NH} sym. (cm^{-1}).	$\nu_{C\equiv C}$ (cm^{-1}).
Produit solide............	Associé avec NH	3 492	3 385	2 223
Sol. dans CCl_4...........	3 600 cm^{-1}	3 515	3 406	2 225

ce qui permet de penser que cette structure est conforme à celle des amidoximes simples ([5]).

Le composé (I) peut exister sous plusieurs formes tautomères :

$C_6H_5C{=}CH{-}C({=}NH){-}O{-}NH$ (cycle) (I a) ⇌ $C_6H_5C({=}N){-}CH_2{-}C({=}NH){-}O$ (cycle) (I b) ⇌ $C_6H_5C({=}N){-}CH{=}C(NH_2){-}O$ (cycle) (I c)

Si la formule (I *a*) a été pratiquement abandonnée, par contre les propriétés chimiques [([3]), ([4])] ne permettent pas de choisir entre les formes (I *b*) et (I *c*).

Boulton et Katritzky ([6]) ayant étudié la tautomérie des amino-3, amino-4 et amino-5 isoxazoles pensent, d'après l'examen du spectre infrarouge de (I) et (III) — préparé par d'autres voies plus complexes — en solution dans le chloroforme, qu'on a seulement la forme amine. Nous avons confirmé ce résultat par spectrographie R. M. N. : le spectre de R. M. N.

des protons de (I) effectué à 100 MH montre un large pic à $4{,}65.10^{-6}$ dont l'intégration correspond à 2 protons; par échange isotopique avec D_2O, ce pic disparaît; on peut raisonnablement penser qu'on a affaire au signal des protons d'un groupement NH_2. On observe également un pic à $5{,}4.10^{-6}$ attribuable à un « proton éthylénique », ce qui est en faveur de (1 *c*). Si l'on compare ce spectre à celui de l'amino-3 phényl-5 isoxazole (III), on remarque un déplacement des pics relatifs aux protons liés à l'azote (4.10^{-6} au lieu de $4{,}65.10^{-6}$) et au proton éthylénique (6.10^{-6} au lieu de $5{,}4.10^{-6}$); ceci suppose pour l'amino-3 phényl-5 isoxazole une conjugaison entre les électrons π de la liaison éthylénique du noyau isoxazole et ceux du noyau benzénique : ce qui n'a pas lieu pour l'isomère amino-5 phényl-3 isoxazole (I).

PARTIE PRÉPARATIVE. — 1. *Synthèse de la phénylpropiolamidoxime et de son chlorhydrate.* — On ajoute 50 g de nitrile phénylpropiolique à 28 g de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans l'éthanol absolu. On libère la base à 0°C par la quantité nécessaire d'éthylate de sodium; on filtre et on laisse reposer 24 h. On évapore alors le solvant sous vide vers 40°C, puis on dissout le précipité obtenu, à 0°C, dans 500 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N. On extrait à l'éther l'amino-5 phényl-3 isoxazole dont le chlorhydrate ne se forme pas dans ces conditions. La solution éthérée est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium puis séchée sur chlorure de calcium. Par évaporation du solvant on obtient 21 g d'amino-5 phényl-3 isoxazole qu'on recristallise dans le benzène.

La solution chlorhydrique est ensuite concentrée sous vide. On libère à 0°C la phénylpropiolamidoxime de son chlorhydrate par la soude 5 N. On l'extrait à l'éther; la solution éthérée, séchée sur chlorure de calcium est évaporée sous vide. On obtient 17 g de phénylpropiolamidoxime qu'on recristallise dans le benzène anhydre, F 80°C.

Analyse : $C_9H_8N_2O$, calculé %, C 67,56; H 5,04; N 17,51; O 10,00; trouvé %, C 67,55; H 5,09; N 17,55; O 10,09. On peut isoler le chlorhydrate de l'amidoxime en évaporant à sec une partie de la solution chlorhydrique précédente; le résidu obtenu est recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol absolu, F 137-138°C.

Analyse : $C_9H_8N_2O$, HCl, calculé %, C 54,96; H 4,62; N 14,25; O 8,14; Cl 18,05; trouvé %, C 54,51; H 4,70; N 14,06; O 8,22; Cl 17,77.

2. *Synthèse de l'amino-3 phényl-5 isoxazole.* — Si l'on essaie de sublimer sous 1 mm de mercure, la phénylpropiolamidoxime, on obtient par cyclisation l'amino-3 phényl-5 isoxazole, recristallisé dans le benzène, F 136-137°C.

Analyse : $C_9H_8N_2O$, calculé %, C 67,56; H 5,04; N 17,51; O 10,00; trouvé %, C 67,75; H 5,17; N 17,80; O 9,98.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) F. TIEMANN, *Ber.*, 17, 1884, p. 126.
(2) C. MOUREU et I. LAZENNEC, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 1283; *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 1, 1907, p. 1088.
(3) A. OBREGIA, *Ann.*, 266, 1891, p. 329.
(4) A. QUILICO, G. SPERONI, L. C. BEHR et R. L. MC KEE, in *Heterocyclic compounds : Five and six-membered compounds with nitrogen and oxygen*, Interscience, 1962, p. 135.
(5) J. BARRANS, R. MATHIS et F. MATHIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 419.
(6) A. J. BOULTON et A. R. KATRITZKY, *Tetrahedron*, 12, 1961, p. 51-55.

(*Nouvelle Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE BIOLOCIQUE. — *Sur la relation entre des cétones à haut poids moléculaire isolées de* Nocardia brasiliensis *et les acides nocardomycoliques* ([1]). Note ([*]) de Mme **Marie-Antoinette Laneelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Une fraction cétonique, isolée des lipides d'une souche de *Nocardia brasiliensis*, consiste en un mélange de cétones aliphatiques di- et tri- insaturées; leur parenté de structure avec les acides nocardomycoliques de la même souche est démontrée.

Au cours d'une étude comparative des lipides de Mycobactéries et de *Nocardiæ* ([2]), nous avons constaté que l'insaponifiable des graisses d'une souche de *Nocardia brasiliensis* 705 ([3]) contenait une cétone aliphatique à longue chaîne, qui a été isolée par chromatographie [pour la technique générale d'isolement des lipides bactériens et leur fractionnement, *voir* ([4])].

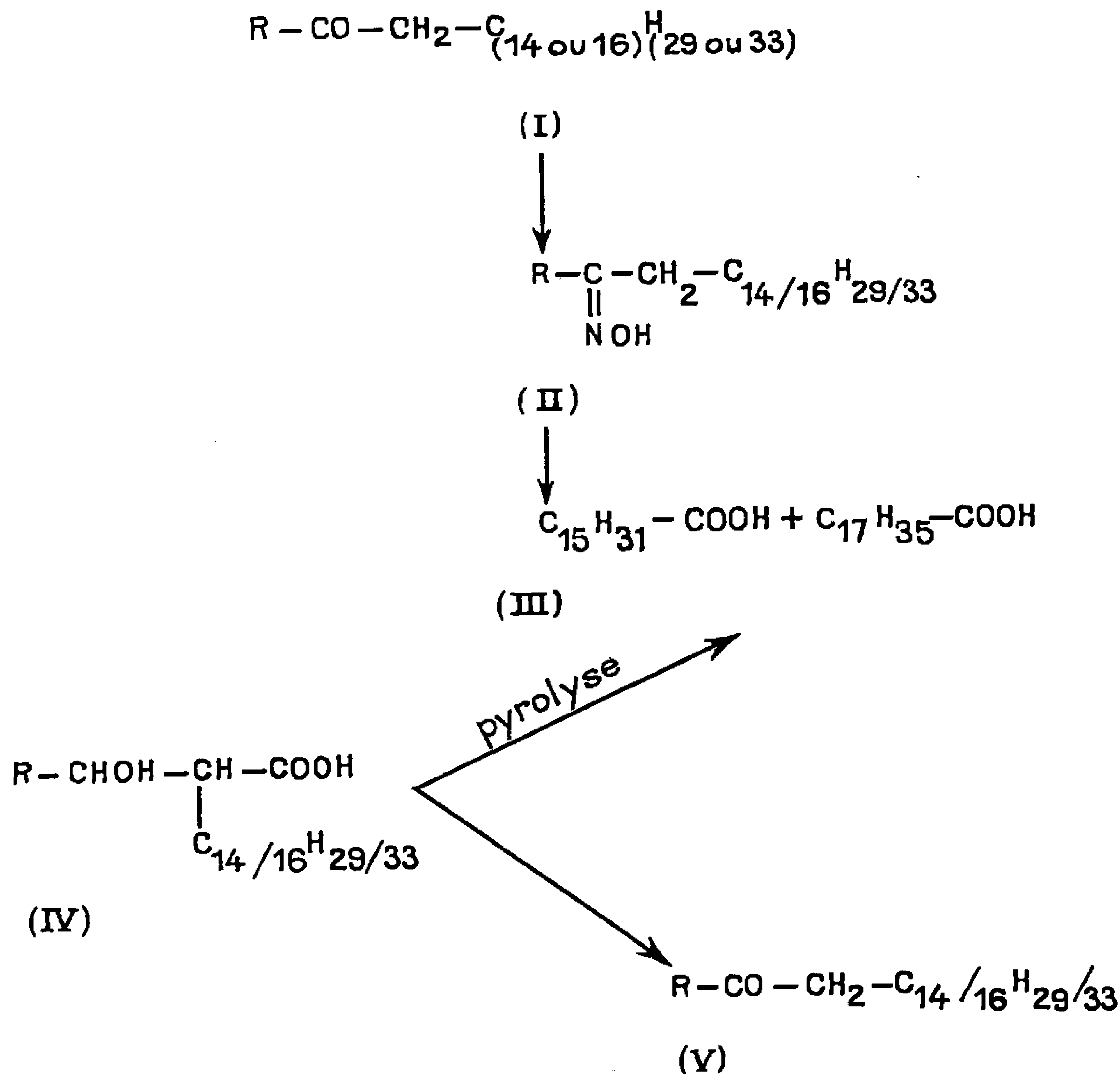
La fraction cétonique obtenue (donnant une seule tache par chromatographie sur couche mince de gel de silice), désignée par « *nocardone* », se présente sous forme d'un solide amorphe, F 45-50°, dépourvu de pouvoir rotatoire. Traitée par l'hydroxylamine, elle fournit une oxime, F 25-30°, dont la teneur en azote (N % 1,82) correspond à un poids moléculaire de 770. Le spectre de R. M. N. montre la présence de protons vinyliques, dont le nombre, calculé d'après la courbe d'intégration, correspond à un mélange de cétones di-et tri-insaturées (aucune conjugaison des doubles

Principaux pics observés dans le spectre de masse des nocardones, des perhydronocardones et de la fraction cétonique préparée à partir des acides perhydronocardomycoliques.

Cétones dérivées des acides perhydro-nocardomycoliques (*m*/*e*).		Nocardones perhydrogénées (*m*/*e*).		Nocardones naturelles (*m*/*e*).		Nombre de doubles liaisons.
		Pics moléculaires :				
–		814	$C_{56}H_{114}CO$	808	$C_{56}H_{108}CO$	3
786		786	$C_{54}H_{110}CO$	780	$C_{54}H_{104}CO$	3
758		758	$C_{52}H_{106}CO$	754	$C_{52}H_{102}CO$	2
–		–		752	$C_{52}H_{100}CO$	3
730	$C_{50}H_{102}CO$	–		726	$C_{50}H_{98}CO$	2
		Pics du type R_1—CO :				
603		603	$C_{41}H_{83}CO$	597	$C_{41}H_{77}CO$	3
575		575	$C_{39}H_{79}CO$	571	$C_{39}H_{75}CO$	2
–		–		569	$C_{39}H_{73}CO$	3
547		547	$C_{37}H_{75}CO$	543	$C_{37}H_{71}CO$	2
–		–		541	$C_{37}H_{69}CO$	3
		Pics du type R_2—CO :				
267		267		267	$C_{17}H_{35}CO$	–
239		239		239	$C_{15}H_{31}CO$	–
211		211		211	$C_{13}H_{27}CO$	–

Un pic non identifié à *m*/*e* 255, très intense, apparaît dans les trois spectres.

liaisons n'existe, soit entre elles, soit avec le carbonyle, d'après l'examen du spectre ultraviolet). Aucun signal de proton cyclopropanique n'est décelable. Le spectre de masse (*voir* tableau) montre que la nocardone est essentiellement un mélange de cétones tri-insaturées $C_{57}H_{108}O$ et $C_{53}H_{100}O$, et de cétones di-insaturées $C_{53}H_{102}O$ et $C_{51}H_{98}O$. Cette fraction cétonique s'inclut complètement dans l'urée, ce qui rend peu probable l'existence de ramifications importantes.



Série a : R polyinsaturé.
Série b : R saturé.

L'étude des acides nocardomycoliques de cette souche a montré qu'il s'agissait d'acides insaturés de poids moléculaire (déterminé par titrage) voisin de 800. La « chromatographie pyrolytique » ([5]) de ces esters permet d'identifier un mélange d'hexa- et d'octa-décanoates de méthyle [esters de (III)], accompagnés d'une faible quantité de tétradécanoate de méthyle. Ces acides ont donc la structure (IV *a*) ([2]); des travaux antérieurs portant sur des acides nocardomycoliques de diverses espèces de *Nocardia* [([2]), ([6])] ont montré que le radical R est dépourvu de ramification.

En raison de la similitude des poids moléculaires de la nocardone et des acides nocardomycoliques d'une part, et d'autre part en raison de l'isolement à partir des lipides de *N-astéroides* d'une fraction alcool, les nocardols, chimiquement apparentés aux acides nocardomycoliques de cette souche [([7]), ([8])], nous avons pensé que les nocardones pouvaient provenir de la décarboxylation des β-cétoacides correspondants aux acides nocardomycoliques.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, les nocardones (I*a*) ont été hydrogénées sous pression en présence de PtO_2, puis réoxydées en cétones. Le mélange de perhydronocardones (I*b*) fond à 85-88°, et fournit une oxime (II*b*), F 65-70°. Les amides obtenus par transposition de Beckmann de ces oximes ont été hydrolysées selon Crombie ([9]). Les acides libérés ont été séparés, méthylés par le diazométhane, et chromatographiés en phase gazeuse : il s'agit d'un mélange, pour les termes inférieurs, d'hexa- et d'octa-décanoates de méthyle [esters de (III)].

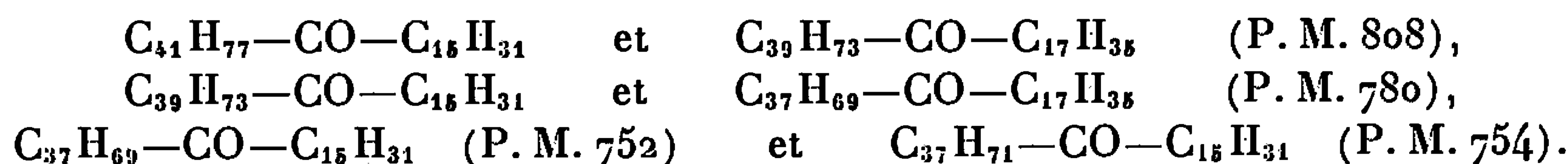
D'autre part, nous avons préparé, à partir de la fraction d'acides nocardomycoliques (IV*a*), des cétones semblables aux perhydronocardones, par hydrogénation sous pression des acides nocardomycoliques, puis oxydation chromique des perhydroacides (IV *b*). Nous avons ainsi obtenu des cétones saturées (V *b*), qui ont été soumises à la spectrométrie de masse comparativement aux nocardones (I *a*), et à leurs dérivés hydrogénés (I *b*). Dans les deux cas, nous avons considéré les coupures de part et d'autre du groupement carbonyle ([10]) :



$$R_1{-}C^+{\equiv}O \rightarrow [R_1{-}CO{-}R_2]^+ \rightarrow R_2{-}C^+{\equiv}O$$

Les pics observés sont mentionnés dans le tableau.

On voit l'identité de masse des fragments obtenus par clivage des cétones de chaque côté de la fonction cétone, résultat qu'on pouvait s'attendre à obtenir en raison de l'identité des acides obtenus, soit par pyrolyse des acides nocardomycoliques, soit par transposition de Beckmann de l'oxime des nocardones. La parenté structurale entre les nocardones et les acides nocardomycoliques de la même souche est ainsi établie. L'échantillon de nocardones que nous avons utilisé est donc un mélange des cétones linéaires insaturées :



$$C_{41}H_{77}{-}CO{-}C_{15}H_{31} \quad \text{et} \quad C_{39}H_{73}{-}CO{-}C_{17}H_{35} \quad (\text{P. M. } 808),$$
$$C_{39}H_{73}{-}CO{-}C_{15}H_{31} \quad \text{et} \quad C_{37}H_{69}{-}CO{-}C_{17}H_{35} \quad (\text{P. M. } 780),$$
$$C_{37}H_{69}{-}CO{-}C_{15}H_{31} \quad (\text{P. M. } 752) \quad \text{et} \quad C_{37}H_{71}{-}CO{-}C_{15}H_{31} \quad (\text{P. M. } 754).$$

Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil MS 9 (A.E.I.) par le Docteur B.C. Das, à l'Institut de Chimie des substances naturelles de Gif-sur-Yvette.

(*) Séance du 11 juillet 1966.

([1]) 7e Communication sur la chimie des microorganismes; 6e Comm., *voir* C. Asselineau et J. Asselineau, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

([2]) M. A. LANEELLE, J. ASSELINEAU et G. CASTELNUOVO, *Ann. Inst. Pasteur*, 108, 1965, p. 69.
([3]) Souche de la Collection de l'Istituto Superiore di Sanità, Rome; les cultures ont été effectuées, sur milieu de Sauton, par Mlle G. Castelnuovo.
([4]) J. ASSELINEAU, *Les lipides bactériens*, Hermann, Paris, 1962.
([5]) A. H. ETEMADI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1537.
([6]) C. BORDET, A. H. ETEMADI, G. MICHEL et E. LEDERER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 234.
([7]) G. MICHEL et E. LEDERER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 651.
([8]) C. BORDET et G. MICHEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1294.
([9]) L. CROMBIE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 999.
([10]) K. BIEMANN, *Mass spectrometry*, McGraw-Hill Book Co, New York, 1962.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences, Université de Toulouse,
84, *Grande-rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne).*



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination spectrophotométrique des* pK_a *de l'ortho- et de la para-nitro-aniline dans l'acétone.* Note (*) de MM. **François Aufauvre** et **François Riva**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude spectrophotométrique de solutions contenant des concentrations variées des formes neutres et protonées des nitro-anilines permet la détermination de leur pK_a. Pour chacune des bases, les mesures sont effectuées, soit avec l'acide perchlorique à 65 %, soit avec l'acide perchlorique anhydre, en solution dans l'acide acétique, comme agent de protonation. Dans les deux cas les valeurs de pK_a extrapolées à force ionique nulle sont identiques.

Soit une solution d'un indicateur coloré basique I, à laquelle on ajoute un agent de protonation HX. Si l'agent de protonation n'absorbe pas dans le domaine de longueur d'onde considéré et si, d'autre part, on peut, comme c'est le cas ici, négliger les associations bases-cations, on peut écrire :

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{p}K_a = \mathrm{pH} + \log\frac{[\mathrm{IH}^+]}{[\mathrm{I}]} = \mathrm{pH} + \log\frac{D_0 - D}{D - D_A},$$

D, densité optique de la solution à la concentration totale en base c;
D_0, densité optique d'une solution contenant seulement la forme neutre I, à la même concentration c.

Dans le cas de l'ortho- et de la para-nitro-aniline, D_A densité optique de la forme protonée de la base, est nul. Il s'ensuit que l'équation (1) peut s'écrire :

$$\text{(2)} \qquad \frac{D}{D_0} = \frac{1}{1 + \frac{[\mathrm{H}^+]}{K_a}}.$$

L'équation (2) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\text{(3)} \qquad K_a = D\left(\frac{\alpha c_A}{D_0 - D} - \frac{1}{\varepsilon_1}\right),$$

où c_A est la concentration analytique d'acide ajoutée à la solution de base, et α le coefficient de dissociation de cet acide.

ε_1 est le coefficient d'absorption moléculaire de la base sous sa forme neutre I.

L'équation (3) permet le calcul de la constante K_a et, par suite, du pK_a de l'acide conjugué de la base étudiée.

Résultats numériques. — Les maximums d'absorption de l'ortho- et de la paranitro-aniline en solution dans l'acétone sont respectivement situés aux longueurs d'onde suivantes : 4 000 et 3 680 Å. Les densités optiques sont donc mesurées à cette longueur d'onde, pour chacune des bases. Les coefficients d'absorption moléculaire sont respectivement :

ε_1, ortho-nitro-aniline : $5,64.10^3$;

ε_1, para-nitro-aniline : $16,33.10^3$.

On trouvera des détails expérimentaux concernant le solvant et les techniques opératoires dans les travaux cités en référence [(1), (2)]. La concentration totale de base varie entre $1,8.10^{-5}$ et $1,8.10^{-4}$M pour l'ortho-nitro-aniline et entre 2.10^{-5} et 6.10^{-5}M pour la para-nitro-aniline. Dans le premier cas, la concentration d'acide ajoutée, varie de $1,33.10^{-3}$M à $3,33.10^{-3}$M, et dans le deuxième cas, de $4,44.10^{-5}$M à $1,33.10^{-4}$M.

Les résultats obtenus quand l'agent de protonation est l'acide perchlorique à 65 % sont groupés dans le tableau suivant :

o-nitro-aniline.		Para-nitro-aniline.	
c_A.	pK_a.	c_A.	pK_a.
$1,33.10^{-4}$.....	$3,08 \pm 0,05$	$4,9 .10^{-5}$.....	$4,16 \pm 0,02$
$1,33.10^{-3}$.....	$3,01 \pm 0,01$	$7,3 .10^{-5}$.....	$4,18 \pm 0,02$
$1,98.10^{-3}$.....	$3,00 \pm 0,02$	$9,6 .10^{-5}$.....	$4,21 \pm 0,02$
$2,62.10^{-3}$.....	$2,98 \pm 0,03$	$1,19.10^{-4}$.....	$4,23 \pm 0,02$
$3,24.10^{-3}$.....	$2,97 \pm 0,02$	$1,42.10^{-4}$.....	$4,25 \pm 0,01$
$3,65.10^{-3}$.....	$2,92 \pm 0,02$		

Dans ce cas α de l'acide perchlorique est pris égal à l'unité. Les pK_a ainsi calculés varient linéairement avec la racine carrée de la concentration en acide. Les valeurs extrapolées à concentration d'acide nulle, donc à concentration d'eau nulle, sont les suivantes :

pK_a^0, para-nitro-aniline : 4,06;

pK_a^0, ortho-nitro-aniline : 3,11.

Si nous recommençons les mesures en utilisant une solution d'acide perchlorique anhydre dans l'acide acétique, préparée et dosée selon la méthode préconisée par Kolthoff et Coetzee (3), nous trouvons pour la para-nitro-aniline les résultats groupés dans le tableau suivant : [le coefficient de dissociation α est alors calculé à partir de la constante de dissociation de l'acide perchlorique dans ce milieu, $2,3.10^{-3}$, valeur donnée par Coetzee (4)].

Para-nitro-aniline.	
c_A.	pK_a.
$7,84.10^{-5}$.................	$4,09 \pm 0,02$
$1,17.10^{-4}$.................	$4,10 \pm 0,02$
$1,54.10^{-4}$.................	$4,10 \pm 0,02$
$1,91.10^{-4}$.................	$4,11 \pm 0,01$
$2,26.10^{-4}$.................	$4,11 \pm 0,01$

Les valeurs ainsi calculées varient linéairement en fonction de $\sqrt{\alpha c_A}$, et la valeur extrapolée à concentration d'acide nulle est identique à celle trouvée dans le cas où l'on utilise l'acide perchlorique « non anhydre », soit 4,06.

Il semble donc que lorsqu'on extrapole à concentration d'acide nulle, les valeurs calculées à l'aide de l'acide perchlorique à 65 %, on aboutit bien à la valeur du pK_a de l'ortho- et de la para-nitro-aniline dans l'acétone anhydre, soit respectivement : 3,11 et 4,06.

(*) Séance du 8 août 1966.

(1) F. RIVA, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1966.
(2) F. AUFAUVRE, M. DANTONNET et M. L. DONDON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1965, p. 3566.
(3) I. M. KOLTHOFF et J. F. COETZEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6110.
(4) J. F. COETZEE et D. K. MCGUIRE, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1810.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique de l'ion* $ReCl_6^{2-}$: *identification du produit de la réaction d'électrode.* Note (*) de M. **Maurice Gross**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons identifié, en $ReCl_6^{3-}$, le produit de la réduction électrochimique de l'ion $ReCl_6^{2-}$, et nous avons montré que le transfert de l'électron échangé à l'électrode à gouttes est rapide.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'ion $ReCl_6^{2-}$ présentait une vague polarographique bien définie en présence d'un sel de fond acide ($HCl + KCl$ et $Na_2SO_4 + H_2SO_4$). Les potentiels de demi-vague mesurés étaient de -489 ± 5 mV/cal. sat. et de -530 ± 4 mV/cal/sat., en milieu Cl^- et en milieu SO_4^{--} respectivement, dans les conditions de l'expérience. Nous avons, en outre, montré que la réaction électrochimique mettait en jeu un seul électron.

Nous avons voulu étudier la rapidité du transfert électronique lors de la réaction électrochimique, ainsi que la nature du composé formé.

Les résultats précédents nous permettent d'essayer de calculer le coefficient α pour le transfert de l'électron échangé, en portant la valeur du potentiel imposé E en fonction de $\log i/i_d - i$ (i, courant mesuré à un instant quelconque; i_d, courant limite de diffusion). Comme n est égal à 1, nous devons observer une pente p de $59/\alpha$ (mV), si la relation $E - \log i/i_d - i$ est linéaire. Dans cette hypothèse, p sera nécessairement supérieur à 59 mV puisque α est toujours inférieur ou égal à 1.

Expérimentalement en présence de $ReCl_6^{2-}$ et du sel de fond seuls, la représentation de E en fonction de $\log i/i_d - i$ n'est pas linéaire. On observe une courbe, dont la convexité est dirigée vers l'axe des potentiels et dont il n'est pas possible de déduire une valeur acceptable pour α.

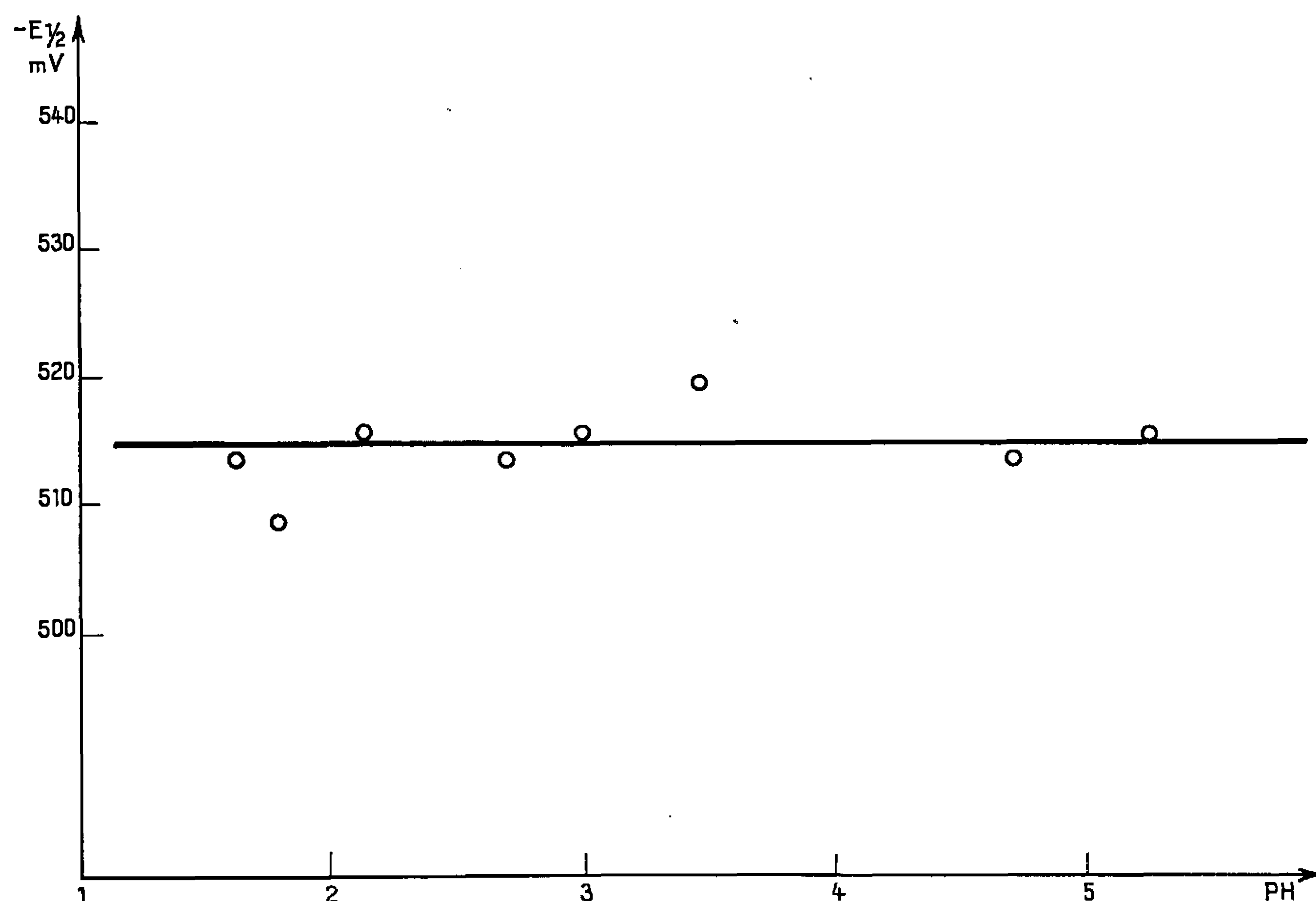
Or, nous avons observé par ailleurs que, pour des concentrations suffisantes en ions $ReCl_6^{2-}$ (de l'ordre de 10^{-3} ion.g/l), il apparaît sur la vague polarographique un léger maximum. Dans les conditions de l'expérience, en ajoutant à la solution de la gélatine, nous observons une disparition totale de ce maximum dès que la concentration en gélatine atteint 0,006 %. A partir de cette valeur, nous avons augmenté la concentration en gélatine jusqu'à 0,019 %, sans observer de déformation de la vague polarographique.

Parallèlement, la représentation de $E = f(\log i/i_d - i)$, pour les polarogrammes tracés en présence de gélatine, est linéaire pour la quasi-totalité de la vague polarographique, c'est-à-dire pour des valeurs du terme logarithmique variant de $-0,8$ à $+1,4$. Les pentes p mesurées varient entre 58 et 60 mV. Les valeurs de p pour 0,006 % de gélatine sont les mêmes que pour 0,019 %. Plusieurs séries d'expériences donnent des résultats concordants sur ces points. Ce résultat nous permet d'apprécier α comme très proche de l'unité. Il en résulte que le transfert électronique, lors de la

réaction d'électrode, peut être considéré comme rapide. Selon Delahay [2] un tel résultat implique, pour la réduction, une constante de vitesse supérieure à 5.10^{-3} cm.s^{-1}.

Nous avons ensuite cherché à identifier le produit de la réaction électrochimique. Dans ce but, nous avons tenté de caractériser les déplacements des équilibres existant éventuellement au voisinage de l'électrode, par action sur les concentrations des ions susceptibles d'y participer.

Dans un premier stade, nous avons préparé des solutions mixtes HCl, KCl à pH différents, mais de force ionique 0,50 constante. Nous avons recherché



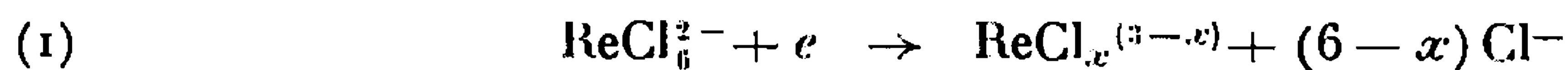
un éventuel déplacement des potentiels de demi-vagues avec le pH. Nous avons obtenu les valeurs suivantes, mesurées par rapport à une électrode au calomel saturé (tableau I et figure).

TABLEAU I.

pH (±0,02)............	5,24	4,70	3,46	3,00	2,70	2,14	1,80	1,63
$-E_{\frac{1}{2}}$ (mV)............	515	513	519	515	513	515	508	513

L'indépendance de $E_{1/2}$ par rapport au pH montre que la réaction électrochimique ne met pas en jeu d'ions hydroniums, c'est-à-dire que le produit de la réaction d'électrode n'est pas un composé oxygéné ni hydroxylé.

Nous sommes donc en présence d'une réaction électrochimique qui peut s'écrire



$$(1) \qquad ReCl_6^{2-} + e \rightarrow ReCl_x^{(3-x)} + (6-x)\,Cl^-$$

et dont le potentiel de demi-vague doit obéir à l'expression

$$(2) \qquad E_{\frac{1}{2}} = E_0 + 0{,}059 \log \frac{k_{ox}}{k_{red}} - (6-x)\,.\,0{,}059 \log (Cl^-),$$

les facteurs d'activité ont été supposés constants, puisque la force ionique du milieu est constante.

Pour mettre en évidence une éventuelle variation de $E_{1/2}$ avec C_{Cl^-}, nous avons polarographié $ReCl_6^{2-}$ dans des solutions $Na_2SO_4 - H_2SO_4 - KCl$ de force ionique constante 0,60 et de pH constant. Nous avons fait varier la concentration en ions Cl^- depuis $4{,}9.10^{-4}$ jusqu'à 0,31 ion.g/l. Les valeurs mesurées pour les potentiels de demi-vague des ions $ReCl_6^{2-}$, par rapport à une électrode au calomel saturé, sont données tableau II.

TABLEAU II.

c_{Cl^-}(ion.g/l)...........	0,00049	0,00098	0,0049	0,0449	0,1606	0,3103
$-E_{\frac{1}{2}}$ (mV)...........	527	528	523	523	524	516

Dans ce domaine de concentration, nous n'observons pas de variation significative de $E_{1/2}$, et nous en concluons que $(6-x)$ est nul. La réaction (1) peut s'écrire alors



$$(3) \qquad ReCl_6^{2-} + e \rightarrow ReCl_6^{3-}.$$

Nous pouvons donc conclure que le produit de la réduction électrochimique de l'ion $ReCl_6^{2-}$ sur l'électrode à gouttes de mercure est l'anion $ReCl_6^{3-}$; en outre, il est possible de constater que l'échange électronique est rapide à l'électrode.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) M. GROSS, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 187.

(2) P. DELAHAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1430.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences*, 1, *rue Biaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'introduction de l'hydrogène dans le fer.* Note (*) de MM. **Jacques Galland**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'introduction de l'hydrogène dans le fer, par électrolyse en milieu acide ou basique, est étudiée. Les éprouvettes ainsi chargées en hydrogène sont dégazées sous vide, à 600°C, et les cinétiques de sortie d'hydrogène sont comparées.

Les problèmes de chargement électrolytique du fer et des aciers en hydrogène ont attiré l'attention de nombreux chercheurs. Pour notre part, nous avons envisagé la pénétration de l'hydrogène dans une cathode en fer lors d'électrolyses en milieu acide ou basique. Les électrolytes utilisés contiennent, par litre, 1 mole de chlorure de potassium, 0,1 mole d'hydrazine et 0,1 mole de carbonate de sodium. On obtient ainsi des solutions basiques, à des pH de l'ordre de 11. L'hydrazine ajoutée dans la solution joue le rôle de dépolarisant anodique et provoque sur l'anode un dégagement d'azote en lieu et place de chlore corrosif. Le carbonate permet de maintenir un pH basique sensiblement constant. Pour obtenir les milieux acides, on ajoute à cette solution 1 mole d'acide chlorhydrique par litre, ce qui conduit à un pH égal à 1. Avant toute électrolyse, les solutions sont préalablement désaérées par barbotage d'azote.

La cathode étudiée est un petit cylindre d'acier doux de 0,5 cm d'épaisseur et de section droite efficace de 1 cm^2, au contact de l'électrolyte, le reste de l'échantillon étant protégé, soit par de la paraffine, soit par un vernis épargne. La contre-électrode est en platine.

Les échantillons sont tout d'abord recuits et dégazés sous vide, à 900°, pendant 30 mn en vue d'éliminer l'hydrogène résiduel et d'obtenir une cristallisation régulière et sans écrouissage. Ils sont ensuite polis électrolytiquement, puis on réalise l'électrolyse par voie intensiostatique pendant des temps variables à une température constante de 23°. L'échantillon est ensuite lavé et séché, puis placé dans un appareil de dégazage sous vide, à 600°. L'hydrogène absorbé se dégage et l'on enregistre dans la cellule de mesure l'augmentation de pression à l'aide d'une jauge de Pirani. Un filtre au palladium permet de s'assurer, *a posteriori*, que les gaz recueillis sont composés uniquement d'hydrogène (plus de 98 %).

Lorsqu'on effectue des chargements électrolytiques en utilisant la méthode préconisée ci-dessus et qu'on fait varier le temps de chargement, on constate que la teneur en hydrogène croît régulièrement en fonction du temps pour les électrolyses en milieu basique, alors qu'en milieu acide cette quantité passe par un maximum (*fig.* 1). Ce dernier phénomène a déjà été expliqué par ailleurs (¹).

Nous nous bornerons à donner une interprétation qualitative des courbes de désorption car, au point de vue quantitatif, le fait que, pour les condi-

tions sévères d'électrolyse envisagées, la répartition de l'hydrogène dans le métal n'est pas homogène, entraîne des difficultés de conclusion.

Les cinétiques de sortie de l'hydrogène (*fig.* 2) sont nettement différentes suivant les deux valeurs de pH étudiées. Dans le cas des solutions acides, les courbes ont une allure régulière, alors que pour les solutions basiques apparaît un coude caractéristique et reproductible qui laisse supposer que le phénomène physique peut être différent. Enfin on constate que l'hydrogène diffuse spontanément à la température ambiante après un changement acide alors qu'il n'en est rien pour les milieux basiques.

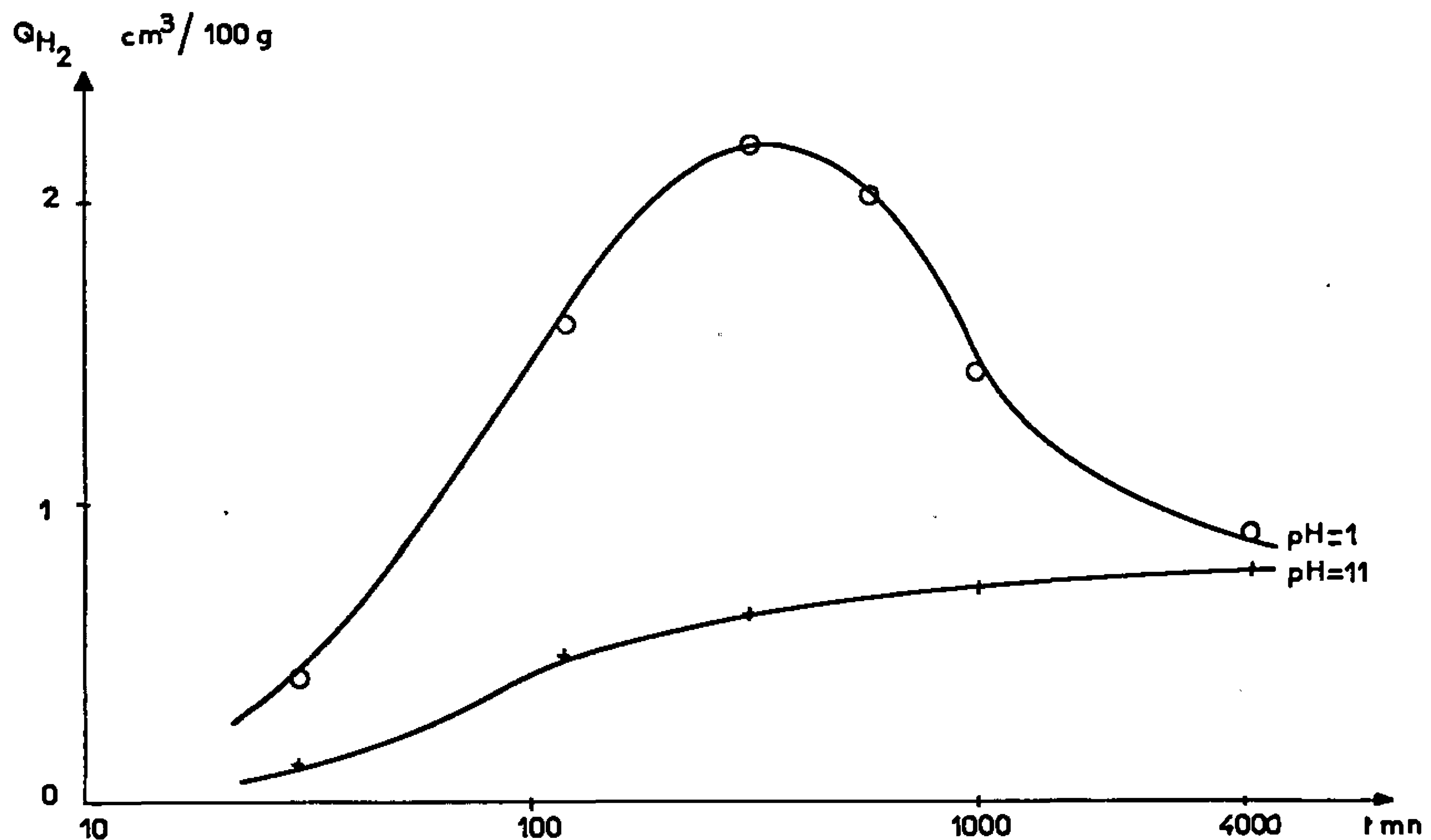
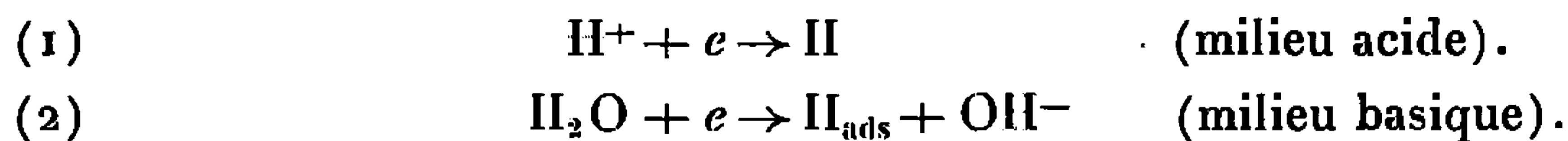


Fig. 1. — Influence du temps de chargement sur la teneur en hydrogène.

Si l'on admet qu'en milieu acide la source d'hydrogène se trouve être les protons H^+ en solution, sans tenir compte de la solvatation, en milieu basique l'hydrogène n'apparaît qu'à la suite d'une réaction secondaire du cation déchargé sur l'eau. Sans entrer dans le détail des théories de décharge de l'hydrogène sur une électrode métallique ne permettant pas l'absorption, on peut écrire pour les deux cas ci-dessus :



(1) $H^+ + e \rightarrow H$ (milieu acide).

(2) $H_2O + e \rightarrow H_{ads} + OH^-$ (milieu basique).

Par contre, il est possible cependant, comme certains auteurs l'ont indiqué ([2]), que le proton puisse aller directement de la solution électrolytique dans le fer sans intervention de la réaction (1). En milieu basique, il ne peut évidemment en être ainsi, et l'on passe obligatoirement par l'étape hydrogène atomique adsorbé. A partir de celui-ci, l'absorption peut se faire, soit par ionisation et mise en solution directe dans le réseau, soit par migration des atomes dans les défauts cristallins débouchant à

la surface, avec possibilité d'ionisation ultérieure au sein du métal. Ceci peut permettre d'expliquer pourquoi, pour une même intensité du courant d'électrolyse, on obtient une teneur en hydrogène deux à trois fois plus forte en milieu acide qu'en milieu basique, car les énergies mises en jeu ne sont pas les mêmes dans les deux cas (*fig.* 2).

On peut faire également d'autres remarques intéressantes sur cette figure. En effet, la vitesse élevée de désorption, dans le cas d'une électrolyse de 300 mn en milieu acide doit être reliée à une teneur importante en protons dans le voisinage de la surface; cependant après 4 000 mn d'électrolyse, la vitesse de désorption ayant diminué, on peut penser que la concentration en protons a baissé par suite de l'établissement d'un équilibre entre protons dans le réseau et atomes dans les défauts de celui-ci. Par contre, le coude qui se manifeste pour un chargement en milieu basique nous paraît correspondre à une diffusion primaire des protons en solution dans le réseau suivi d'une diffusion secondaire en relation avec la forte teneur obtenue ici en hydrogène piégé dans les imperfections cristallines. Celui-ci nécessite une énergie d'activation de diffusion plus élevée, car il doit vraisemblablement passer par l'état ionique dans le réseau pour que la migration devienne effective.

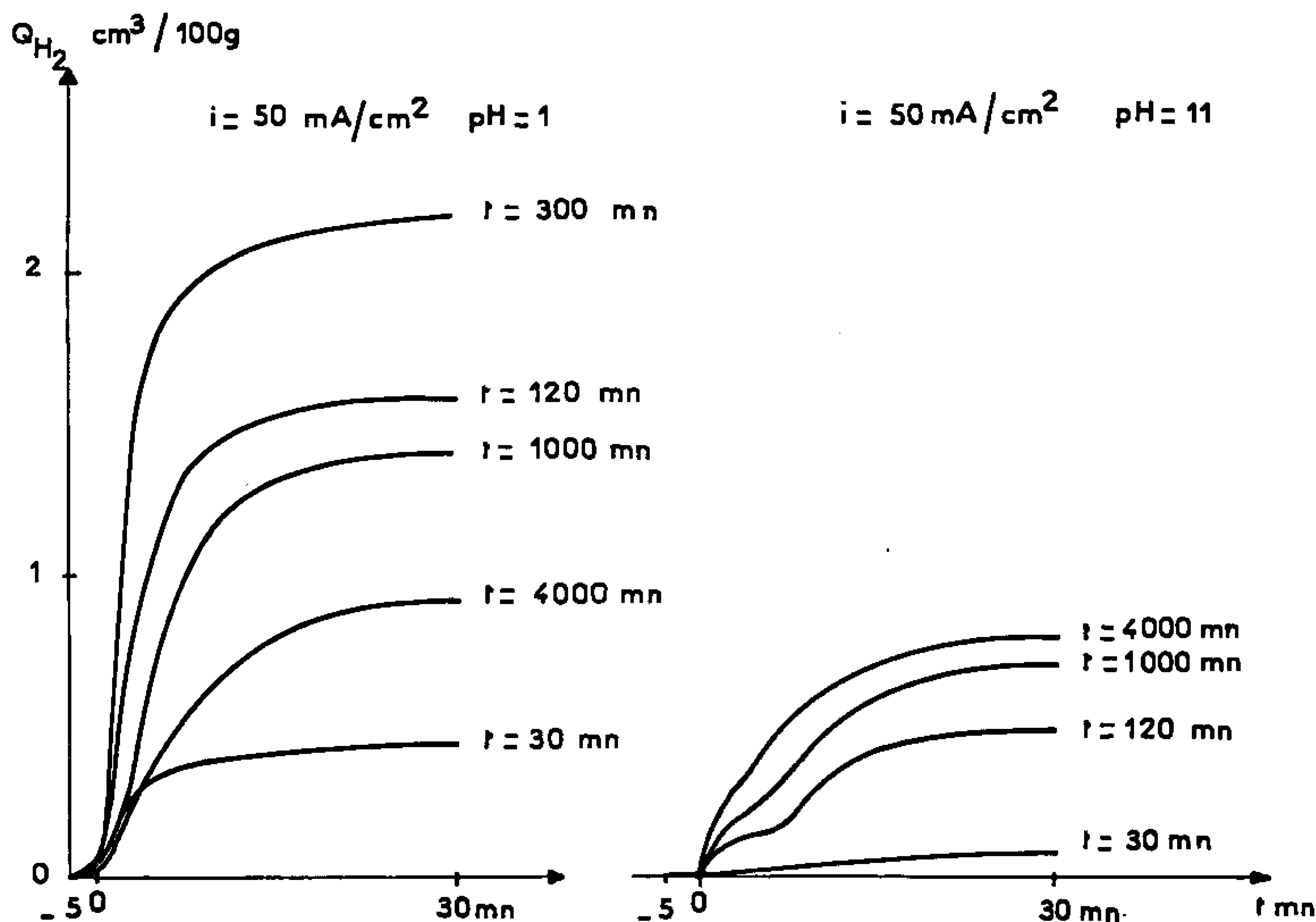


Fig. 2. — Influence du temps de chargement sur la cinétique de sortie de l'hydrogène.

Pour des temps de chargement très longs le phénomène est moins accentué puisqu'on tend nécessairement vers l'équilibre protons-atomes à l'intérieur du métal et les deux modes de chargement se rapprochent alors (*fig.* 2).

Il semble également qu'on ne puisse pas attribuer à une répartition hétérogène de l'hydrogène dans le métal cette déformation de la courbe de dégazage, car il suffit de comparer les courbes relatives, soit à un même temps de chargement, soit à une même teneur globale en hydrogène, pour répondre à cette objection. On peut également différencier les chargements acide et basique par le fait que l'hydrogène a tendance à diffuser spontanément à la température ambiante dans le premier cas et non dans le second (sur la figure 2 les temps négatifs correspondent aux temps de maintien des échantillons dans la cellule de dégazage avant de le porter à 600°). Les énergies de liaison ne sont donc pas les mêmes dans les deux cas.

Il existe enfin un dernier indice capable de différencier les deux modes de chargement : en effet, si l'on considère le tableau suivant, on constate que le chargement basique conduit à une augmentation plus forte de la microdureté (sous charge de 500 g) que l'électrolyse acide, bien que les quantités d'hydrogène introduites soient plus faibles dans le premier cas que dans le second.

	$t_{\text{électrolyse}}$ (mn).	i_d (mA/cm²).	Q_{H_2} (cm³/100 g).	$(H_v)_{\text{avant}}$.	$(H_v)_{\text{après}}$.	σH_v.
pH 11..........	1000	50	0,74	345	381	12
pH 1...........	1000	5	2,31	345	367	8

Ces résultats représentent la moyenne de 15 essais pour chaque type de solution; l'écart type est donné en supposant une distribution gaussienne des résultats; l'application du test de Student-Fischer fait apparaître une probabilité supérieure à 99 % pour que la différence entre les deux moyennes soit significative. L'hydrogène atomique dans les défauts cristallins doit être principalement responsable de l'augmentation de microdureté de l'échantillon, par blocage de ces imperfections.

En définitive, nous apportons un faisceau de présomptions permettant de penser que le comportement de l'hydrogène dans les aciers avant l'établissement d'un équilibre entre ses différentes formes peut être influencé par son mode d'introduction, c'est-à-dire par l'état dans lequel il se trouve lors de son premier contact avec le métal dans lequel il va diffuser.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Journées Automne*, Soc. Française Métallurgie, Paris, 1965.

(2) E. DARMOIS et G. DARMOIS, *Électrochimie théorique*, Masson, Paris, 1960, p. 134.

(Centre de Recherches de Physique de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude radiocristallographique et thermodynamique des composés d'addition de* BF_3 *sur les sulfates anhydres de sodium et de thallium.* Note (*) de MM. André Cointot et Pierre Barret, présentée par M. Georges Champetier.

Les diagrammes de poudre (diffraction X) des composés d'addition $Na_2SO_4BF_3$ et $Tl_2SO_4BF_3$ ont été déterminés. Les réactions de dissociation thermique de ces corps sont réversibles. Les enthalpies et les entropies normales de réaction ont été calculées à partir des courbes isostères P = *f* (T). La théorie des solutions régulières permet de rendre compte des résultats.

Par action directe de BF_3 gazeux sur les sulfates anhydres de sodium et de thallium finement pulvérisés, P. Baumgarten et coll. [1] ont isolé deux composés d'addition $Na_2SO_4BF_3$ et $Tl_2SO_4BF_3$. Leur vitesse de formation n'est notable qu'à une température supérieure à la température de fusion des composés formés, soit 310°C pour $Na_2SO_4BF_3$ et 260°C pour $Tl_2SO_4BF_3$.

Au cours de notre étude nous avons montré que les réactions de formation sont réversibles et que les sulfates de départ sont solubles dans leur composé d'addition liquide.

Étude radiocristallographique. — Les spectres de poudre obtenus à partir d'échantillons ayant fixé entre 0 et 1 mole de BF_3 se caractérisent par un ensemble de raies dont la position est indépendante de la quantité de BF_3 fixé et parmi lesquelles figurent, à côté d'une série de raies nouvelles, toutes les raies propres au sulfate de départ. Lorsque la quantité de BF_3 fixée augmente, l'intensité des raies nouvelles croît parallèlement à une diminution d'intensité des raies caractéristiques du sulfate.

Nous avons attribué ces deux séries de raies nouvelles aux composés $Na_2SO_4BF_3$ et $Tl_2SO_4BF_3$. Les caractéristiques des spectres de poudre de ces composés sont les suivantes :

$Na_2SO_4BF_3$.

d(Å)...	4,207.	3,610.	3,407.	3,191.	3,070.	3,018.	2,891.	2,733.	2,580.
I........	10	40	100	30	5	10	60	80	15
d(Å)...	2,312.	2,029.	1,996.	1,863.	1,832.	1,802.	1,67.	1,65.	1,50.
I........	50	25	20	5	10	20	8	7	5

$Tl_2SO_4BF_3$.

d(Å)...	4,95.	4,51.	4,06.	3,735.	3,424.	3,323.	2,946.	2,021.
I........	17	10	4	23	3	100	70	15

Étude thermodynamique. — L'étude de la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température a été effectuée entre 250 et 400°C pour $Na_2SO_4BF_3$ et entre 200 et 400°C pour $Tl_2SO_4BF_3$.

Dans ces deux domaines de température, les composés d'addition sont liquides et peuvent dissoudre le sulfate qui n'a pas réagi. Si l'on désigne

par x le nombre de moles de BF_3 fixées par mole de sulfate, les échantillons sont entièrement liquides pour toutes les valeurs de x supérieures à 0,36 dans le cas de $Na_2SO_4BF_3$ et 0,46 dans le cas de $Tl_2SO_4BF_3$, de sorte que l'équilibre se schématise ainsi :



(I) $$M_2SO_4BF_{3\,liquide} \rightleftharpoons M_2SO_{4\,dissous} + BF_{3\,gaz}, M = Na \text{ ou } Tl.$$

La variance du système est $v = 2$: la pression d'équilibre P_{BF_3} est fixée si la température et la composition de la phase liquide le sont. Pour chaque

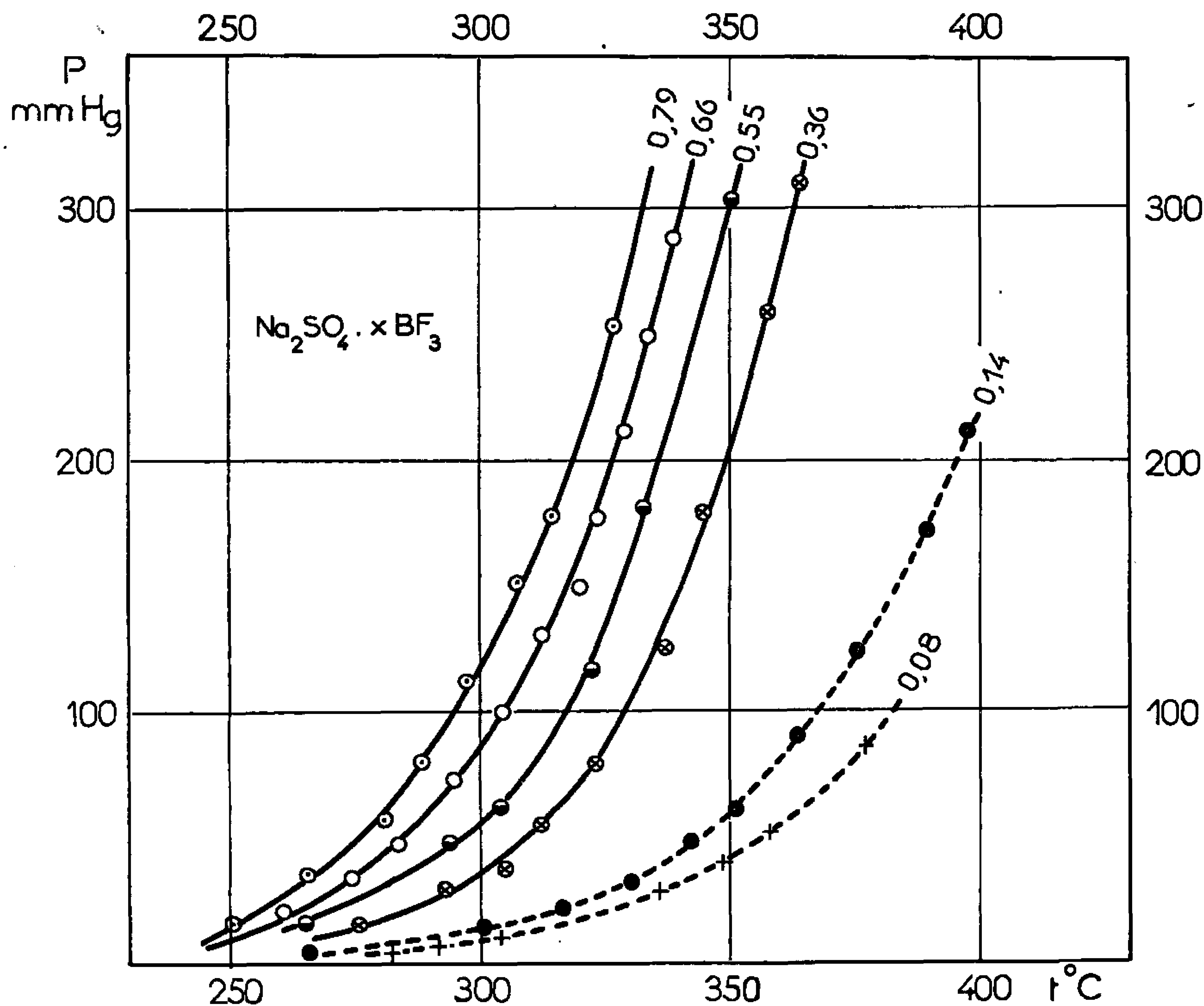


Fig. 1.

valeur de la composition du système $M_2SO_4/M_2SO_4BF_3$, il existe une courbe d'équilibre isostère $P = f(T)$. La méthode expérimentale utilisée pour la détermination de ces courbes a été décrite dans une publication antérieure (2). Sur les figures 1 et 2, nous avons porté les courbes d'équilibre isostère obtenues pour différentes valeurs de x.

Remarquons sur ces diagrammes que si x prend les valeurs 0,08 et 0,14 pour $Na_3SO_4BF_3$, 0,09 et 0,15 pour $Tl_2SO_4BF_3$, le sulfate de départ n'est pas entièrement soluble dans le composé d'addition formé; dans le domaine de température exploré, l'échantillon est constitué par une phase solide M_2SO_4 et une phase liquide $M_2SO_4BF_3$ contenant M_2SO_4 dissous :



(II) $$M_2SO_{4\,solide} \rightleftharpoons M_2SO_{4\,dissous}.$$

Dans ces conditions, le système est monovariant; la pression d'équilibre devrait être fonction uniquement de la température. Or les courbes $P = f(T)$ (*fig.* 1 et 2) obtenues pour ces valeurs de x sont nettement séparées alors que la règle des phases laisse prévoir une courbe d'équilibre unique. Cette anomalie s'explique par l'existence d'un gradient de concentration en sulfate entre les interfaces solide-liquide et liquide-gaz due à la viscosité importante du liquide et à l'impossibilité, dans nos conditions expérimentales, de provoquer une agitation. La valeur de ce gradient de concen-

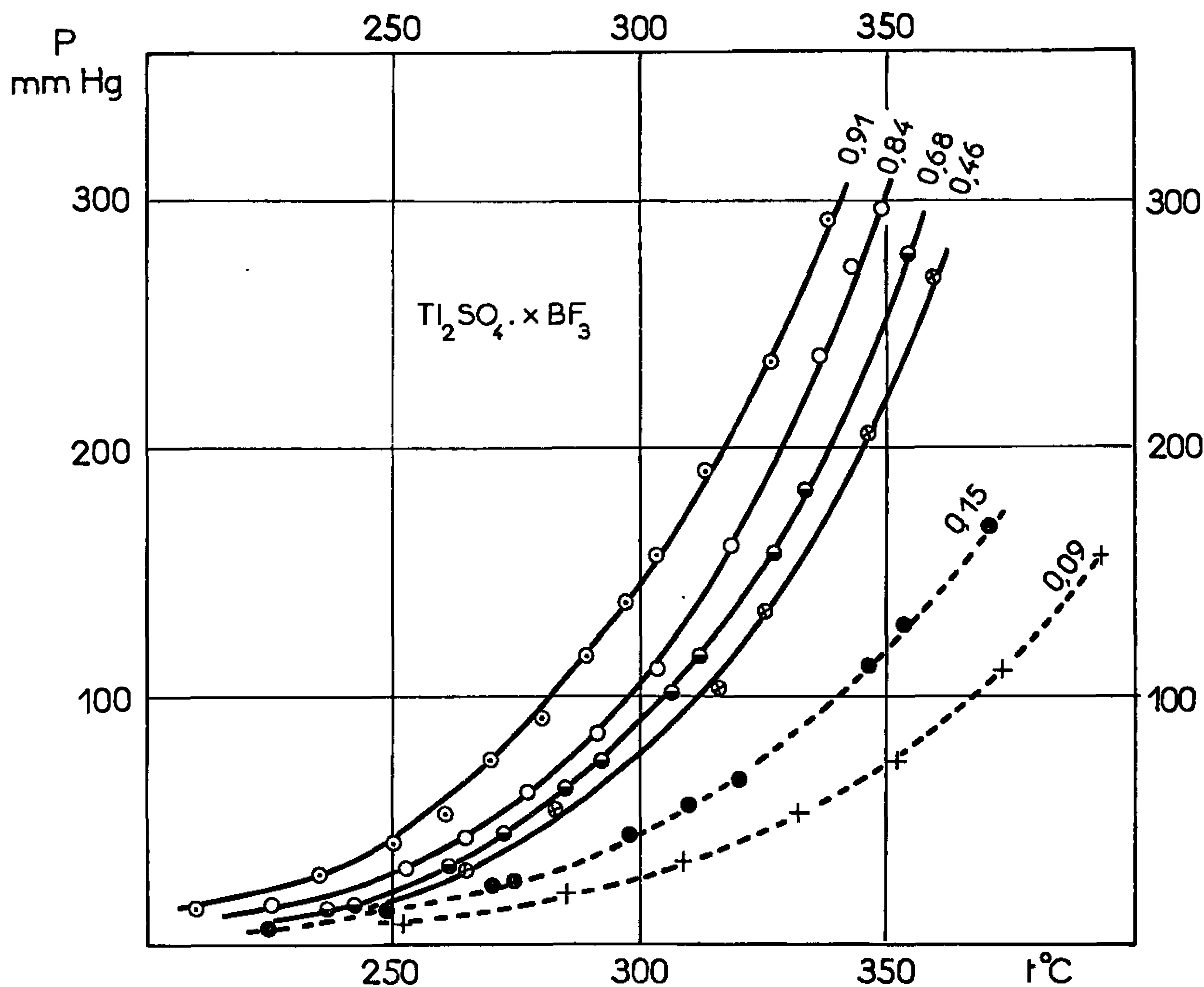


Fig. 2.

tration étant fonction de la composition globale de l'échantillon, le système qui n'a pas atteint un état d'équilibre donne l'apparence d'être encore divariant.

La condition pour que l'équilibre (I) soit réalisé est

$$(1)\qquad \text{Log}\left[P_{BF_3}\frac{x_2}{x_1}\right] = -\frac{\Delta H_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{298}}{R} + \text{Log}\frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

x_1, x_2 désignant les fractions molaires et γ_1, γ_2 les coefficients d'activité des composés $M_2SO_4BF_3$ et M_2SO_4 dans la phase liquide. Les résultats concernant les états d'équilibre des systèmes $M_2SO_4/M_2SO_4BF_3$ dans le cas où l'échantillon ne comporte pas de phase solide, s'interprètent correctement en considérant en première approximation les phases liquides

comme des solutions régulières. Les coefficients d'activité s'expriment alors par les expressions suivantes :

$$\operatorname{Log}\gamma_1 = \frac{W}{RT} x_2^2, \qquad \operatorname{Log}\gamma_2 = \frac{W}{RT} x_1^2.$$

L'expression (1) devient

$$\operatorname{Log}\left[P_{BF_3}\frac{x_2}{x_1}\right] = -\frac{\Delta H_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{298}}{R} + \frac{W}{RT}(x_2 - x_1).$$

Les isostères $P_{BF_3} = f(T)$ (*fig.* 1 et 2) admettent des transformées

$$\operatorname{Log}\left[P\frac{x_2}{x_1}\right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

qui sont des droites de pente $-1/R\,[\Delta H_{298} - W(x_2 - x_1)]$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^0_{298}/R$, d'où l'on peut conclure que W est pratiquement indépendant de la température et que nos solutions se comportent comme des solutions régulières.

Si cette hypothèse est valable les isothermes déduites des isostères $P = f(x)$ ont, dans le diagramme $\operatorname{Log}[P(x_2/x_1)] = f(x_2 - x_1)$, pour transformées des droites de pente W/RT et d'ordonnée à l'origine $-\Delta H_{298}/RT + \Delta S^0_{298}/R$, ce qui est en accord avec l'expérience. A partir de ces deux familles de transformées il est possible de calculer les trois quantités caractéristiques des systèmes au point de vue thermodynamique : ΔH_{298}, ΔS^0_{298} et W.

Résultats :

$Na_2SO_4BF_3$: $\Delta H_{298} = 21 \pm 0{,}7$ kcal.mole^{-1},
$\Delta S^0_{298} = 31{,}6 \pm 2{,}0$ cal.deg^{-1}.mole^{-1},
$W = 1{,}1 \pm 0{,}1$ kcal.mole^{-1} ;

$Tl_2SO_4BF_3$: $\Delta H_{298} = 14{,}7 \pm 0{,}7$ kcal.mole^{-1},
$\Delta S^0_{298} = 21{,}2 \pm 1{,}5$ cal.deg^{-1}.mole^{-1},
$W = 2{,}2 \pm 0{,}1$ kcal.mole^{-1}.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) P. Baumgarten et H. Hennig, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 72, 1939, p. 1743,
(2) P. Barret et A. Cointot, *Comptes rendus*, 254, 1961, p. 3549.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage thermométrique du potassium.* Note (*)
de MM. **Jacques Rondeau**, **Michel Legrand** et **René A. Paris**, présentée par M. Georges Champetier.

Utilisant un thermotitrimètre dont le principe est décrit, les auteurs montrent qu'on peut doser rapidement et avec une bonne précision les ions K^+ par thermométrie. Les réactifs préconisés sont, soit l'acide fluosilicique ou un fluosilicate soluble, soit le tétraphénylborate de sodium.

Basée sur le principe indiqué initialement par Dutoit et Grobet [1], la méthode thermométrique présente, en chimie analytique, un intérêt croissant. Nous montrerons, dans la présente Note, qu'elle permet de doser les ions potassium rapidement et avec une bonne précision, double qualité caractérisant rarement les méthodes usuelles de dosage de ce cation.

Appareillage. — Notre thermotitrimètre diffère, dans sa réalisation, des appareils décrits jusqu'à présent dans la littérature, tous plus ou moins dérivés du dispositif de Linde, Rogers et Hume [2]. Il comporte en effet, deux enceintes adiabatiques, une burette automatique et un pont de mesure avec enregistreur. Les deux enceintes adiabatiques identiques sont constituées chacune par un cylindre calorifugé contenant un vase Dewar de 2 l à l'intérieur duquel se trouve un autre récipient en verre calorifugé de 0,5 l : dans l'un d'eux est placée la solution à titrer, dans l'autre la solution témoin, ces deux solutions étant agitées à la même vitesse. Dans chaque solution plonge une thermistance de 2,5 kΩ; celles-ci constituent les branches adjacentes d'un pont de Wheatstone que complètent une résistance variable et une résistance fixe. Une pile et un potentiomètre règlent la tension d'alimentation de ce pont dont on suit le déséquilibre sur un enregistreur potentiométrique au cours du dosage. Celui-ci est réalisé en ajoutant, au moyen d'une burette automatique, le réactif dans la solution à titrer de l'un des récipients, tandis que la solution témoin de l'autre récipient ne reçoit aucun réactif : on élimine ainsi par compensation les effets thermiques dus à l'agitation et à l'effet Joule dans chaque thermistance.

Dosage du potassium par l'acide fluosilicique ou les fluosilicates. — La détermination gravimétrique du potassium sous forme de fluosilicate [3] peut être avantageusement remplacée par un dosage thermométrique car la réaction de précipitation



$$K^+ + SiF_6^{--} \rightarrow K_2SiF_6$$

est rapide et complète surtout si l'on a soin d'ajouter à la solution de potassium deux fois son volume d'alcool et de la saturer en K_2SiF_6. On peut

ainsi doser des solutions d'ions K^+ jusqu'à M/50 avec de l'acide fluosilicique ou du fluosilicate de zinc (M ou M/2). La précision étant selon les cas de 0,5 à 1 %. Est évidemment à proscrire la présence d'ions tels que Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+} (et Na^+ en concentration voisine de celle de K^+) qui donnent des fluosilicates insolubles tandis que les ions Fe^{3+}, Pb^{2+} Li^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} ne gênent pas.

Dosage du potassium par le tétraphénylborate de sodium, $Na[B(C_6H_5)_4]$. — La solubilité du tétraphénylborate de sodium dans l'eau ne permettant pas d'obtenir un réactif suffisamment concentré pour le dosage direct, on opère par dosage en retour. La solution d'ions K^+ à doser est d'abord précipitée, dans le thermotitrimètre, sous agitation, par le réactif en excès puis, lorsque l'équilibre thermique a été rétabli (quelques minutes), on dose cet excès de tétraphénylborate par une solution de KCl titrée. Le pH du milieu doit être fixé entre 4 et 6. On obtient ainsi rapidement et avec une précision de 1 %, la teneur en potassium de solutions pouvant atteindre la dilution de M/100. Sont évidemment gênants les ions NH_4^+, Ag^+, Tl^+, Hg^{2+} qui précipitent avec le tétraphénylborate.

Essais d'utilisation d'autres réactifs. — Les deux méthodes précédentes résultent d'une sélection parmi un assez grand nombre d'essais utilisant les divers réactifs du potassium. Parmi ceux auxquels on a tenté d'appliquer, sans succès, la méthode thermométrique, nous signalerons :

— l'acide perchlorique ou le cobaltinitrite de sodium qui précipitent beaucoup trop lentement le potassium;

— la dipicrylamine, trop peu soluble pour obtenir une solution titrante convenable;

— l'acide picrique, trop peu soluble également. Le picrate de calcium en solution alcoolique également essayé ne donne pas de courbe thermique exploitable.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) P. Dutoit et E. Grobet, *J. Chim. Phys.*, 19, 1921, p. 324.
(2) H. W. Linde, L. B. Rogers et D. N. Hume, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 404.
(3) F. Stolba, *Z. Anal. Chem.*, 3, 1864, p. 298.

(Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du 11 Novembre, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherche des hydrates de sels. Cas du système binaire eau-acétate de potassium.* Note (*) de MM. **Roger Bouaziz** et **Jean-Yves Basset**, transmise par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres fait apparaître deux hydrates nouveaux à 3 et 2 moles d'eau. Les sesqui- et hémihydrates, signalés antérieurement, possèdent des domaines différents de stabilité. L'acétate de potassium anhydre présente deux variétés allotropiques, la transformation réversible se situe à 150°C. La température et la chaleur de fusion ont pu être déterminées : F 304°C et $\Delta H_f = 2,32$ kcal/mole.

Dans le cadre de la recherche des espèces chimiques effectuée par l'établissement du diagramme des équilibres liquide-solide, nous nous sommes appliqués à l'identification des hydrates de l'acétate de potassium.

Les mesures des solubilités ont été poursuivies au-delà de la température normale d'ébullition de la solution saturée. L'appareil utilisé avait été mis au point par l'un d'entre nous [(1), (2)]. Les mesures ont pu être conduites jusqu'au voisinage du point de fusion.

L'étude, par analyse thermique, de la zone riche en eau a été réalisée par courbes d'échauffement après obtention de la cristallisation. En effet, le refroidissement d'une solution aqueuse conduit à la formation d'un verre, ce qui fournit une courbe d'analyse thermique inexploitable. Rollet [(3), (4), (5)], Vuillard (6), Potier (7), préconisent le passage de la solution à l'état vitreux. Après un recuit approprié, le mélange est parfaitement cristallisé. Un montage simple permet d'enregistrer les courbes d'analyse thermique directe et différentielle. La calorimétrie des invariants est effectuée à partir des surfaces des triangles curvilignes indiqués par le différentiel, tandis que la température est lue sur le direct.

La zone riche en sel anhydre (plus de 80 %) a pu être étudiée dans un dispositif en acier décrit dans des Notes précédentes [(2), (8)].

Le diagramme des équilibres est représenté sur la figure 1.

Le point de fusion de l'acétate mentionné par les auteurs est variable : 292° (9), 302° (10) et 310° (11). Ce travail a fourni une température : F = 304 ± 1°C et une chaleur de fusion $\Delta H_f = 23,70$ cal/g. Ces résultats ont été obtenus par comparaison avec les courbes d'analyse thermique fournies par le cadmium métal (F = 321°C, $\Delta H_f = 13,66$ cal/g).

L'allotropie présentée par le sel anhydre est mise clairement en évidence sur les courbes d'A. T. D. et dilatométrique (*fig.* 2). Ce phénomène est réversible et se situe à 150°C.

Le point normal d'ébullition de la solution saturée a pu être déterminé graphiquement à partir des mesures de solubilités et des travaux de Legrand (12) et Gerlach (13) sur l'ébullition des solutions. Ce point se situe à 158°C, la composition pondérale de la solution est alors de 84,9 %.

Quelques valeurs des solubilités sous pression concernant les deux variétés de l'acétate anhydre sont rassemblées dans le tableau I.

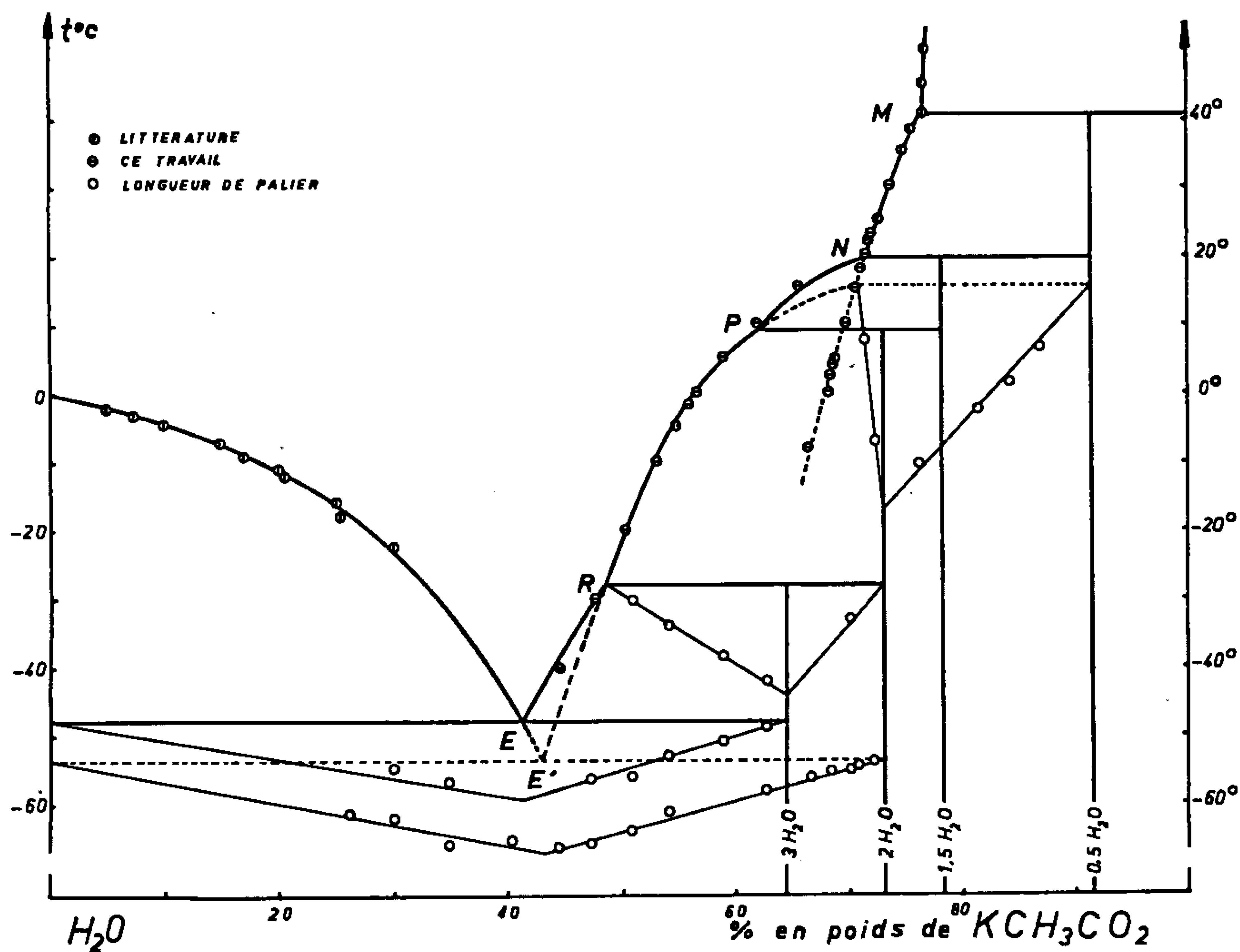

t°C
LITTERATURE
CE TRAVAIL
LONGUEUR DE PALIER
M
N
P
R
E
E'
0
-20
-40
-60
40°
20°
0°
-20°
-40°
-60°
3 H2O
2 H2O
1,5 H2O
0,5 H2O
H2O
20
40
60
80
% en poids de KCH3CO2

Fig. 1.

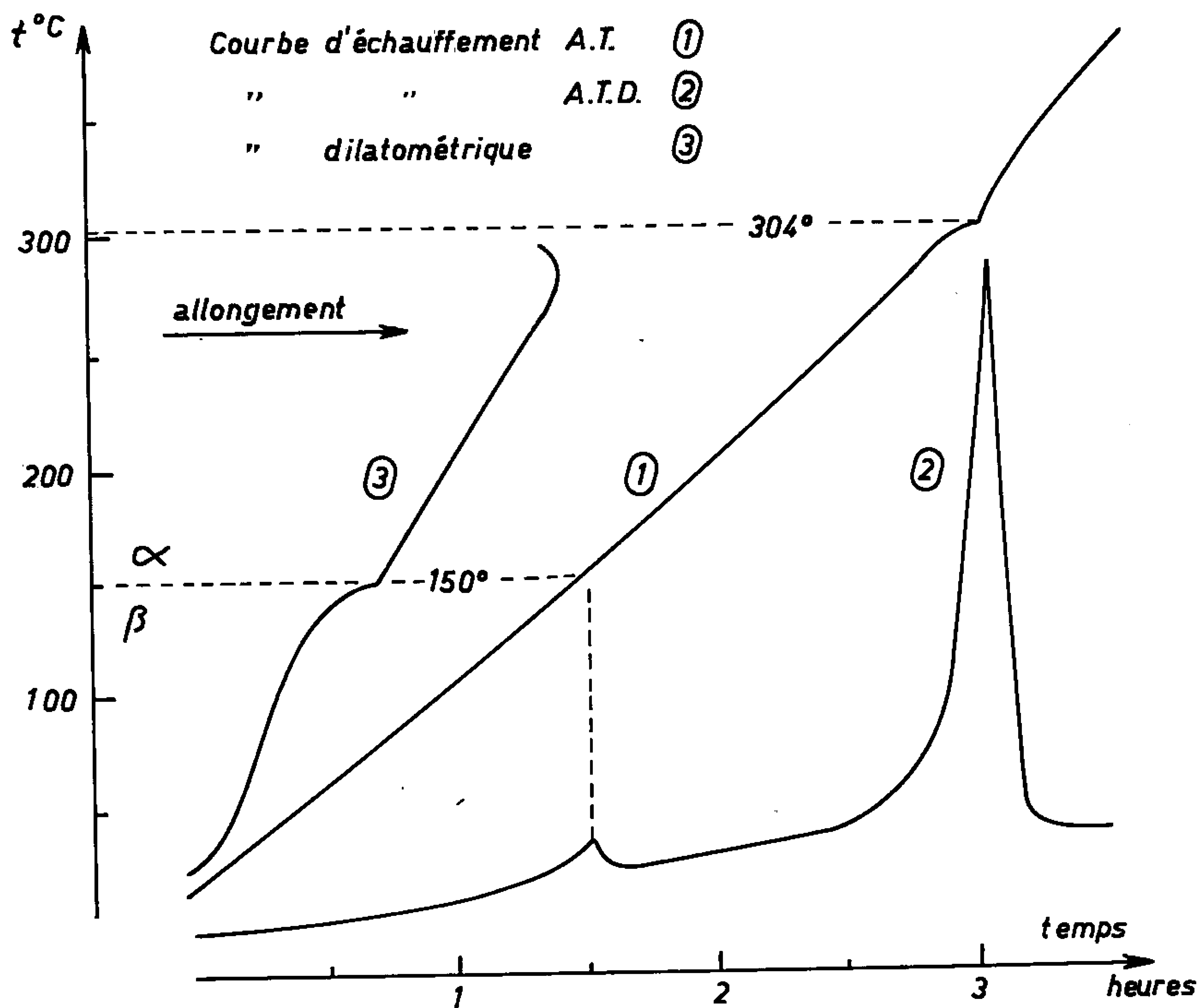

t °C
Courbe d'échauffement A.T. 1
" " A.T.D. 2
" dilatométrique 3
300
200
100
304°
150°
allongement
α
β
temps
1
2
3
heures

Fig. 2.

TABLEAU I.

t^o(C).	% en poids.	Phases.	t^o(C).	% en poids.	Phases.
111...	81,10	Acétate β	160...	85,00	Acétate α
125...	82,15	»	170...	85,80	»
136...	82,60	»	190...	87,80	»
145...	83,80	»	201...	88,45	»
150...	84,40	Acétates (β + α)	234...	92,00	»
158...	84,94	Acétate α (E_b)	239...	95,00	»

TABLEAU II.

KCH_3CO_2 β.		KCH_3CO_2, 0,5 H_2O.		KCH_3CO_2, 1,5 H_2O.			
d (Å).	I_{rel}.	d (Å).	I_{rel}.	d (Å).	I_{rel}.	d (Å).	I_{rel}.
10,225	TF	10,02	m	13,06	TF	2,91.	F
8,71	F	9,05	m	10,45	TF	2,88	f
4,53	tf	8,71	tf	6,54	f	2,85	m
4,10	tf	4,49	tf	5,19	tf	2,81	m
4,07	tf	3,84	f	4,90	f	2,66	m
3,84	tf	3,55	m	4,00	f	2,61	m
3,77	tf	3,32	m	3,84	m	2,57	f
3,25	F	3,245	TF	3,77	m	2,475	m
3,12	f	3,20	f	3,58	f	2,42	m
3,02	f	2,91	m	3,55	f	2,35	f
2,97	f	2,45	tf	3,43	F	2,29	m
2,88	m	2,38	tf	3,32	TF	2,26	m
2,65	f	2,315	tf	3,27	f	2,20	m
2,525	tf	2,20	tf	3,24	f	2,14	f
2,475	f	2,16	f	3,15	f	2,045	f
2,17	f	1,98	f	3,08	f	2,025	f
1,98	f	1,895	tf	3,02	f	1,82	f
1,785	f	1,77	tf	2,99	f	1,785	f

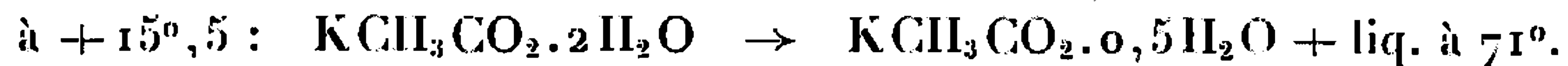
L'hémihydrate est en équilibre avec les solutions saturées entre + 20 et + 41°C. Il donne lieu à une réaction péritectique à + 41° qui fait apparaître l'acétate anhydre β métastable et une solution à 76,75 %. Il forme aisément des équilibres métastables difficiles à détruire en dessous de + 20°C.

Le sesquihydrate a été déjà signalé par Abe [14] mais possède, en fait, un domaine de stabilité différent. Il n'apparaît dans les solutions qu'après une longue agitation par suite de la persistance de l'hémihydrate. Il est alors constitué de longues aiguilles enchevêtrées. Il se décompose avant de fondre, à + 20°C, pour former l'hémihydrate et une solution à 71,75 %.

Le dihydrate est nouveau. Il participe aux équilibres dans un large intervalle de température : de — 28 à + 9°. A cette dernière température, il forme une péritexie stable qui donne l'hydrate à 1,5 H_2O et une solution à 62,25 %. Il conduit facilement à l'établissement d'équilibres métastables, d'une part aux basses températures :


à — 53° : glace + $KCH_3CO_2.2H_2O$ → liq. à 43 %,

d'autre part, au-delà de la température de péritexie stable :



$$\text{à } +15^\circ,5 : \quad KCH_3CO_2.2H_2O \rightarrow KCH_3CO_2.0,5H_2O + \text{liq. à } 71^\circ.$$

Le trihydrate, décrit ici pour la première fois, forme avec la glace un eutectique stable à — 48°C de composition 41,5 %. Il se décompose à — 28° pour donner le dihydrate et un liquide à 48,75 %.

L'examen radiocristallographique des différentes espèces n'a pas toujours conduit à l'identification des combinaisons. En effet, seuls l'acétate anhydre métastable β, l'hémi- et le sesquihydrate ont fourni les raies rassemblées dans le tableau II. Le diagramme de poudre fourni par Hanawalt (9) et caractérisant un sel anhydre semble correspondre à un mélange des deux hydrates à 0,5 et 1,5 H_2O.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.

(2) Bouaziz et Basset, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1520.

(3) Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763 et 202, 1936, p. 1863.

(4) Rollet et Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.

(5) Rollet et Cohen Adad, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 451.

(6) Vuillard, *Ann. Chim.*, 1957, p. 233.

(7) Potier et Potier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1471.

(8) Rollet et Bouaziz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.

(9) Hanawalt, Rinn et Frevel, *Ancd. chem.*, 10, 1938, p. 475.

(10) Sokolov, *J. Obschei Khimii*, 11, 1965, p. 1897.

(11) Diogenov, *Zh. Neorgan. Khim.*, 10, 1965, p. 292.

(12) Legrand, *Comptes rendus*, 1, 1835, p. 16.

(13) Gerlach, *Chem. Ind.*, 9, 1886, p. 241.

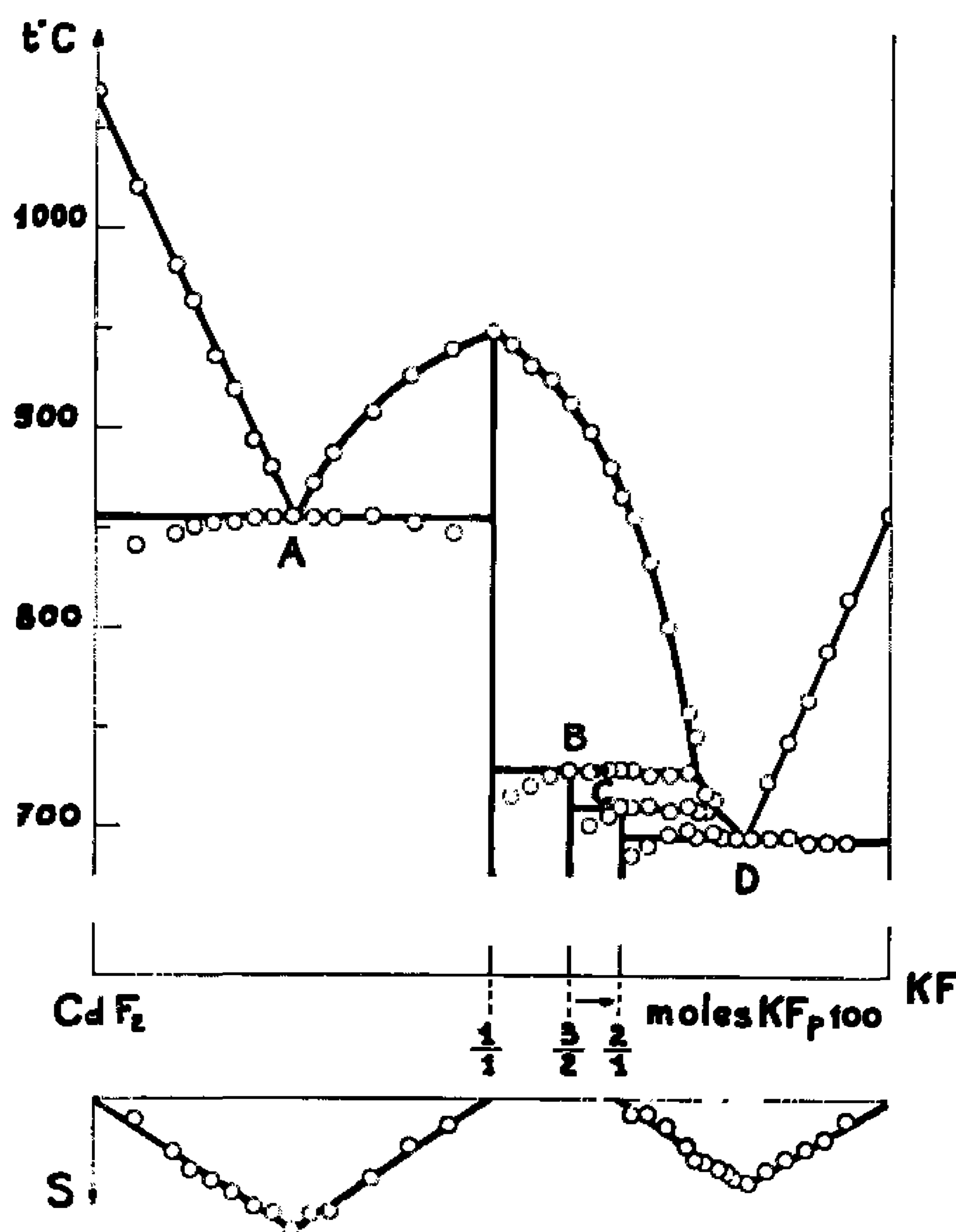
(14) Abe, *Tokyo Chem. Soc.*, 32, 1911, p. 380.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
Faculté des Sciences, 9, *quai Saint-Bernard*, Bât. F, *Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* KF-CdF_2.
Note (*) de M. **Jean-Claude Cousseins**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude du système KF-CdF_2 par analyse thermique différentielle et par analyse radiocristallographique a permis de caractériser trois composés: $KCdF_3$ (F = 949°), K_2CdF_4 et $K_3Cd_2F_7$; le dernier est nouveau. Seul, $KCdF_3$ a un grand domaine de cristallisation.

Les fluorures simples sont préparés par dissolution des hydroxydes dans l'acide fluorhydrique à 40 % et évaporation à sec. L'analyse thermique, effectuée sous courant d'argon pour empêcher l'oxydation des produits, utilise les courbes d'échauffement de mélanges recuits pendant plusieurs jours, à température fixée selon la concentration. Ces courbes



permettent d'établir, d'une manière précise, le diagramme d'équilibres entre liquides et solides depuis KF jusqu'à CdF_2 (*fig.*). Quatre paliers d'invariance sont obtenus; ils correspondent à deux eutectiques et à deux péritectiques :

	Eutectiques.		Péritectiques.	
Température (°C)............	855 (A)	694 (D)	728 (B)	710 (C)
Moles KF (%)..............	25,5	82	60	66,6

Trois composés se manifestent. Ils correspondent à l'union des deux fluorures KF et CdF_2, en moles, dans les rapports 1/1, 3/2 et 2/1. Le premier, $KCdF_3$, fond sans décomposition à 949°; son domaine de cristal-

lisation est très grand : de 25,5 à 76,5 moles KF %. Les deux autres composés, K_2CdF_4 et $K_3Cd_2F_7$, sont à fusion non congruente. Les trois paliers d'invariance correspondant à l'eutectique (D) et aux deux péritectiques sont situés dans un domaine de température très petit : 34°. La détermination des points eutectiques est délicate car aux concentrations voisines de celles qui leur correspondent, l'effet thermique est très important et masque ainsi partiellement les phénomènes de fusion. Cependant, une bonne concordance s'observe entre les compositions des points eutectiques obtenues par extrapolation des branches de liquidus et celles données par les diagrammes de Tamman (*figure*).

La formation dans l'état solide des trois composés détectés par analyse thermique différentielle a été également étudiée.

$KCdF_3$ se forme en chauffant à 650° pendant plusieurs heures un mélange équimoléculaire de KF et CdF_2. Il est cubique type perovskite [1].

K_2CdF_4 est obtenu en chauffant à 700° pendant plusieurs jours le mélange stœchiométrique $2KF + CdF_2$, mais il est mal cristallisé. $CdCl_2$ et KF, HF en grand excès, chauffés à 700°, forment le composé K_2CdF_4 mélangé à KF et KCl qui s'éliminent par lavage au méthanol; K_2CdF_4 donne alors un bon spectre de diffraction X. L'examen du diagramme de poudre n'a pas confirmé la symétrie quadratique que Poulenc [2] avait attribuée à ce composé. La structure quadratique type K_2MgF_4, très fréquente pour les composés A_2BF_4, semble très improbable pour K_2CdF_4, la valeur du rayon du cation Cd^{2+} (1,03 Å) dépassant assez largement 0,90 Å considérée comme valeur limite supérieure pour cette structure [3]. Le tableau rassemble les données du spectre de diffraction X de K_2CdF_4.

d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.
7,46	60	1,975	20	1,433	5
6,32	40	1,951	20	1,414	5
6,29	80	1,912	20	1,395	10
3,35	60	1,836	20	1,377	5
3,12	100	1,749	20	1,360	5
3,03	80	1,669	10	1,355	10
2,88	5	1,658	20	1,326	5
2,56	20	1,635	10	1,276	5
2,53	40	1,558	20	1,224	5
2,20	80	1,513	10		
2,14	80	1,463	5		
2,12	20	1,449	5		

$K_3Cd_2F_7$ est nouveau. Malgré de longs recuits à diverses températures et notamment au voisinage de sa décomposition, nous l'avons toujours obtenu accompagné d'un peu de $KCdF_3$. Voici ses raies de diffraction X les plus caractéristiques : 11,04, 5,47, 4,28, 3,06, 3,03, 2,18, 2,15, 2,12, 1,773, 1,753.

Le type $A_3B_2F_7$ est peu fréquent; on ne l'a signalé jusqu'alors que pour $K_3Mn_2F_7$ [4] et $K_3Fe_2F_7$ [5].

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) C. Brisi, *Ann. Chim.* (Rome), 42, 1960, p. 356-360.
(2) M. C. Poulenc, *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 2, 1894, p. 39.
(3) Von G. Gattov, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333, 1964, p. 134-142.
(4) J. C. Cousseins, *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 595.
(5) R. De Pape, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1965, p. 3489-3490.

(*Laboratoire de Chimie minérale à la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les relations d'épitaxie des germes de fayalite* (Fe_2SiO_4), *formés à la surface de cristaux uniques de fer.* Note (*) de MM. **Bernard Blaise** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des monocristaux de fer Armco ont été soumis à l'oxydation ménagée dans des mélanges hydrogène-vapeur d'eau. Dans ces conditions il a été constaté qu'il se forme en grande partie des germes de fayalite (Fe_2SiO_4) dont il a été possible d'étudier les orientations avec le métal. Les plans d'accolement dans le cas des faces (100), (111), (110) du fer sont les plans du prisme orthorhombique de la fayalite.

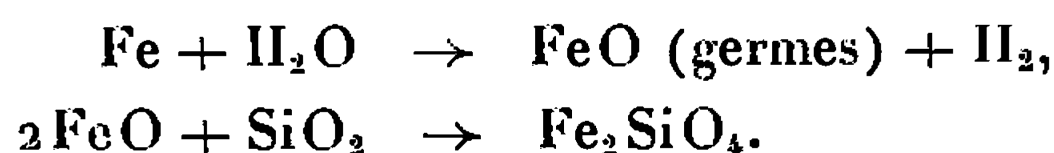
Dans une Note précédente, l'un de nous avec Fuller [1], avait montré qu'il se forme des germes dans le cas de l'action à température élevée de mélanges hydrogène-vapeur d'eau à la surface de cristaux uniques de fer et ceci dans des conditions théoriquement réductrices vis-à-vis de l'oxyde FeO.

Ces germes ne sont constitués par du protoxyde de fer que si l'on évite au maximum la présence de silice dans l'appareillage [2] et si le métal est du fer très pur de zone fondue. Même dans ce dernier cas, il subsiste un certain nombre de germes qui sont du silicate de fer, Fe_2SiO_4, ce qui indique la présence possible de traces de silicium.

Dans le cas du fer Armco les germes de silicate de fer sont très nombreux et il a été possible de vérifier leur composition à l'aide de la microsonde de Castaing et de déterminer leur nature par microdiffraction électronique. Nous avons pu ainsi réaliser une étude de l'épitaxie de la fayalite par cette dernière technique et à l'aide des rayons X.

Les germes ont été obtenus sur des monocristaux de fer Armco dont la surface était préparée selon des techniques déjà décrites [2]. L'action du mélange H_2-H_2O à 27,5 % de H_2O, avait lieu pendant 2 h 30 mn à des températures comprises entre 700 et 880°C, selon l'orientation choisie afin d'avoir des germes d'épaisseur convenable pour la technique utilisée dans leur étude.

La formation de Fe_2SiO_4 doit comporter les réactions suivantes :



$$Fe + H_2O \rightarrow FeO \text{ (germes)} + H_2,$$
$$2FeO + SiO_2 \rightarrow Fe_2SiO_4.$$

La silice préexiste dans le métal ou est formée au cours de l'action de la vapeur d'eau sur le silicium contenue dans celui-ci.

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Fig. 1. — Aspect des germes sur $(100)_{Fe\,\alpha}$ (G × 700.)

Fig. 2 *a*. — Germe de fayalite sur $(100)_{Fe\,\alpha}$. (G × 16 000.)

Fig. 2 *b*. — Diagramme de microdiffraction correspondant (75 kV).

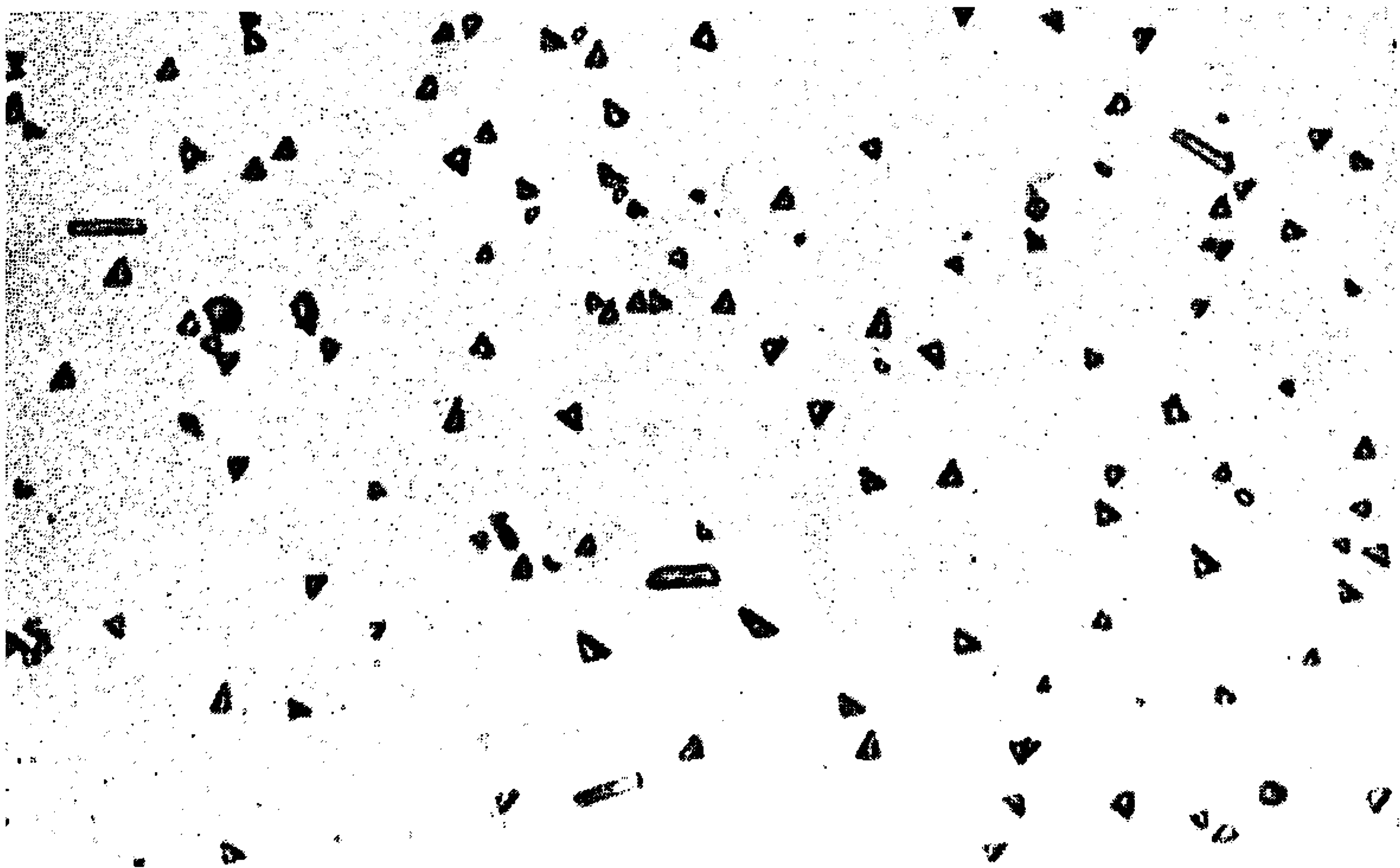


Fig. 1.



Fig. 2 *a*.

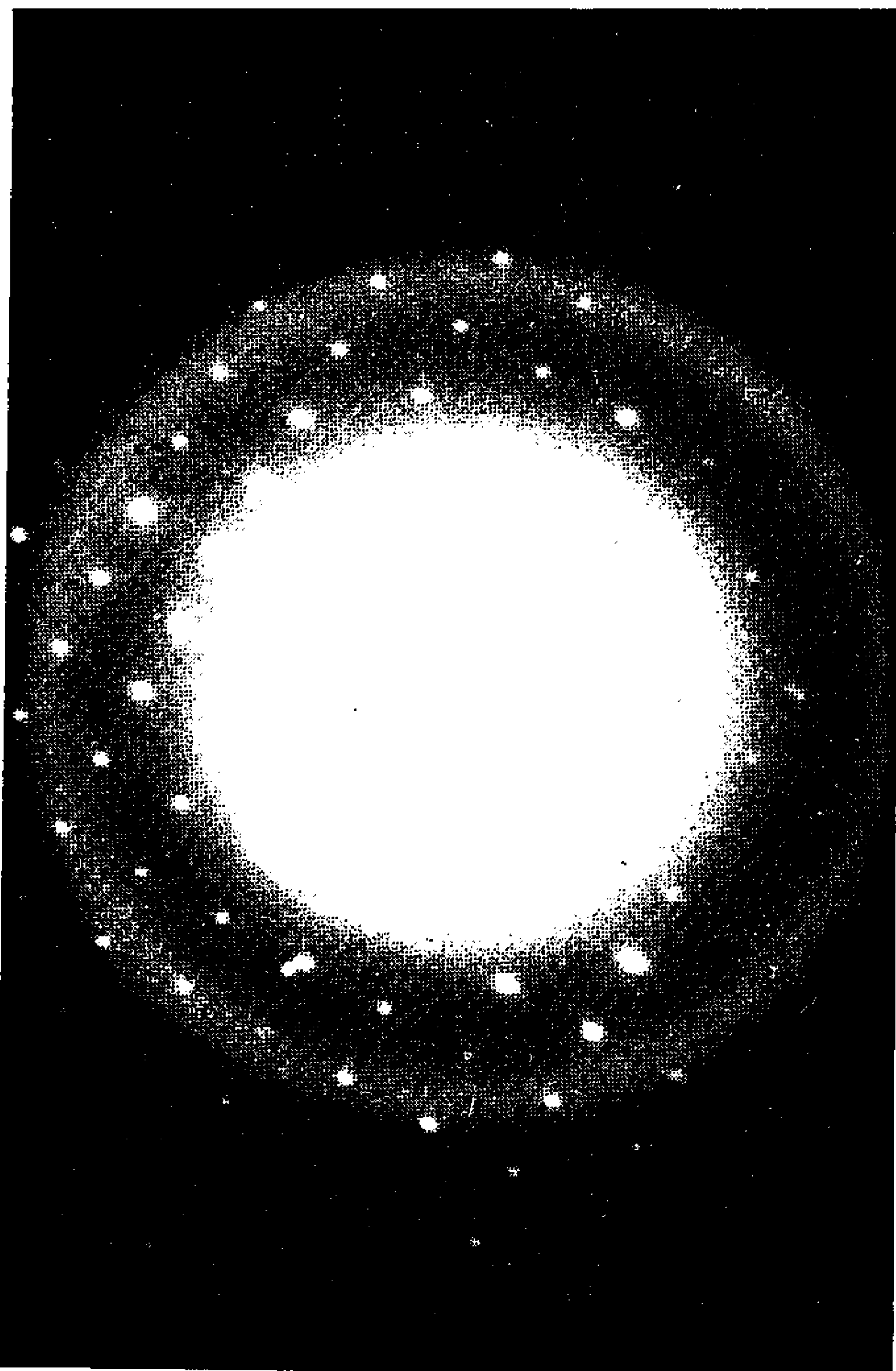


Fig. 2 *b*.

Les formes et la disposition des germes obtenues sur un même plan peuvent être très diverses comme le montre la figure 1 pour le plan (100) du fer α. L'étude aux rayons X par la méthode de Laue en retour indique que quelle que soit l'orientation choisie et la forme des germes, leurs côtés

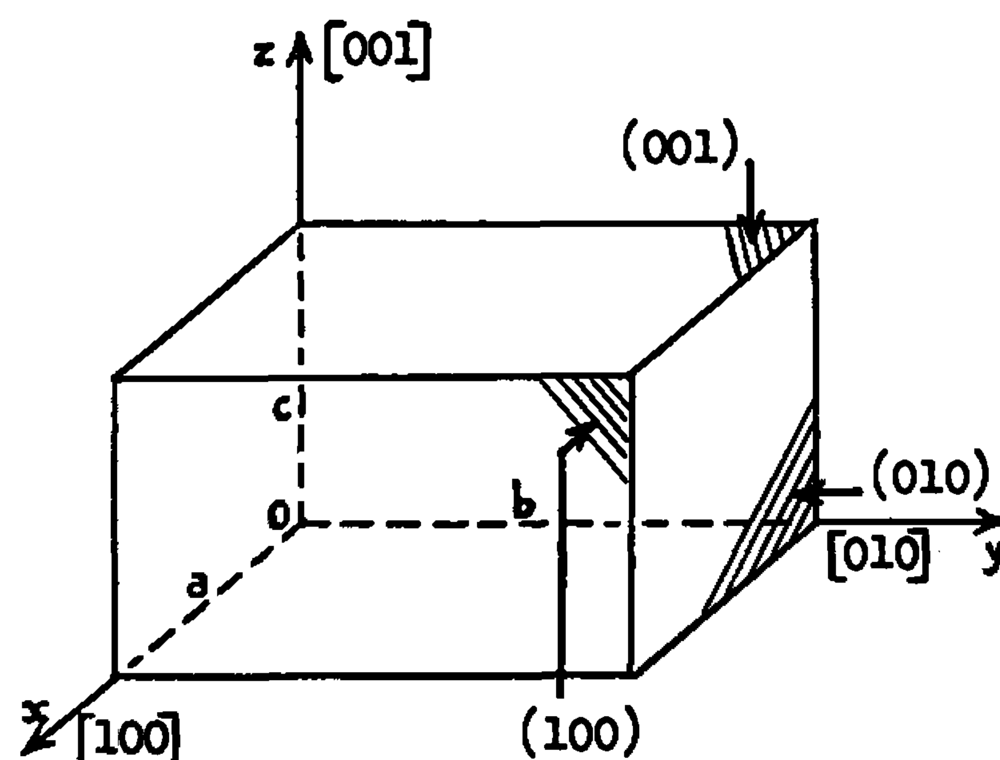


Fig. 3 *a'*. — Maille orthorhombique de la fayalite.
$a = 4{,}81$ Å; $b = 10{,}61$ Å; $c = 6{,}17$ Å.

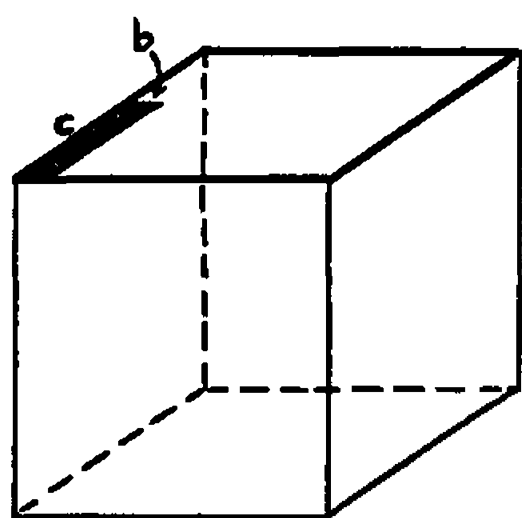


Fig. 3 *b'*.

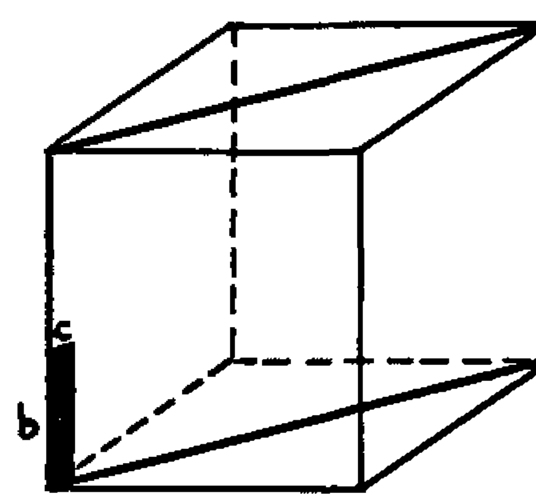


Fig. 3 *c'*.

Fig. 3 *b'*. — Plan $(100)_{Fe\,\alpha}$.
Fig. 3 *c'*. — Plan $(110)_{Fe\,\alpha}$.

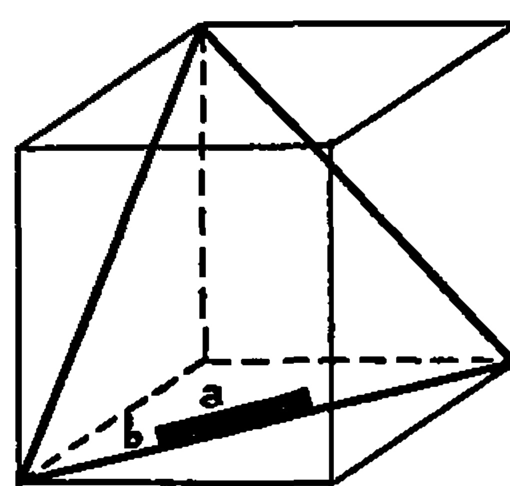


Fig. 3 *d'*. — Plan $(111)_{Fe\,\alpha}$.

sont parallèles aux traces de plan (110), (211) ou (321) du fer α qui sont les plans de glissement habituels des réseaux cubiques centrés.

Certains de ces germes ont pu être détachés du métal après vaporisation de carbone et décollement dans des mélanges brome-méthanol. Le nombre des germes ainsi utilisables pour la microdiffraction électronique reste malheureusement très limité. La figure 2 *a* indique l'aspect en microscopie

électronique d'un germe en partie dissous par le mélange d'attaque et la figure 2 *b* est le diagramme de microdiffraction correspondant.

Les germes carrés de petites dimensions sont constitués par du FeO et les côtés de ces carrés sont des directions $\langle 100 \rangle$ de FeO donc des directions $\langle 110 \rangle$ du fer α d'après les relations d'épitaxie connues entre le fer et le protoxyde. Les figures 3 *a'*, *b'*, *c'*, *d'* représentent la maille orthorhombique de la fayalite et les résultats obtenus concernant l'orientation de plaquettes de fayalite pour les trois plans voisins de (100), (110) et (111) du fer.

On peut faire les constatations suivantes :

Dans tous les cas, l'axe *b* de la fayalite (qui possède la structure de l'olivine) est parallèle à la surface. Il est également parallèle à une direction $\langle 100 \rangle$ du fer α ou proche de celle-ci. Il est à noter que selon *b* de la fayalite la distance de deux ions Fe^{2+} est 10,61 Å et assez proche de 4 fois la distance des atomes de fer selon

$$\langle 100 \rangle \mathrm{Fe} = 2{,}85 \times 4 = 11{,}40\ \text{Å} \qquad (\text{écart} < 8\ \%).$$

Sur les plans (100) et (110) du fer α, on a accolement d'un plan (100) de Fe_2SiO_4. Ceci correspond à des couches compactes d'ions oxygène appartenant aux tétraèdres SiO_4 et disposés parallèlement à la surface du métal.

Par contre, sur le plan (111) du fer α c'est le plan (001) de la fayalite qui lui est parallèle et les plans compacts en ions oxygène sont perpendiculaires à la surface du métal.

On a donc, en définitive, dans tous les cas parallélisme de l'axe *b* avec la surface du métal et accolement d'une des faces de la maille orthorhombique parallèlement à la surface.

On ne peut affirmer que ces orientations relatives sont les seules, étant donné le petit nombre de germes qu'il a été possible d'étudier.

(*) Séance du 18 juillet 1966.

(1) D. Fuller et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 120; D. Fuller, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris.

(2) J. Bardolle et B. Blaise, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 62, 1965, p. 111-120.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences d'Orléans château de la Source, Orléans, Loiret.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la dureté des alliages titane-oxygène.* Note (*) de MM. **Alain Dubertret** et **Pierre Lehr**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les surstructures qui se développent dans les solutions solides titane-oxygène ont été étudiées par des mesures de dureté et par diffraction X.

Des alliages titane-oxygène ont été élaborés par fusion au four à arc ou au four à plasma à partir de mélanges en proportions convenables de titane et de rutile. Les compositions de ces alliages couvrent le domaine de la solution solide α hexagonale compacte, le domaine biphasé Ti-TiO, ainsi que celui de l'oxyde TiO.

La microdureté Vickers des alliages élaborés au four à arc a été mesurée sous 50 g de charge, soit à l'état brut de trempe (*fig.* 1 *a*) soit après recuit sous vide, en ampoules scellées, de sept semaines à 400°C (*fig.* 1 *b*). Pour chaque composition d'alliage, 50 pointés de microdureté ont été effectués et nous avons reporté sur nos courbes, outre la valeur moyenne, les deux valeurs extrêmes mesurées, qui permettent de rendre compte de l'anisotropie de dureté en fonction de l'orientation cristalline des grains examinés. Sur la figure 1, les limites entre domaines monophasés et biphasés, déterminées par nos études de diffraction X, sont schématisées par des droites verticales. Il convient de remarquer que le recuit que nous avons effectué n'a pas modifié ces limites. Par ailleurs, dans le domaine biphasé Ti-TiO, du fait de la structure de Widmanstätten extrêmement fine des alliages, il n'a pas été possible d'analyser sélectivement la dureté de l'une et l'autre des phases présentes. Les valeurs déterminées correspondent alors à une dureté globale du matériau biphasé.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux que nous avions obtenus pour les alliages zirconium-oxygène [1], ainsi que des études de dureté effectuées par Bumps [2] et Kornilov [3] sur des alliages titane-oxygène. En effet, ces diverses études montrent que la dureté de la solution solide α varie d'une manière complexe en fonction de la teneur en oxygène. Kornilov attribuait de telles anomalies à l'apparition de surstructures qui entraîneraient une chute de dureté de l'alliage. Il concluait ainsi à l'existence des surstructures Ti_3O et Ti_6O correspondant aux teneurs de 25 et 14 atomes %. Nous observons également sur nos courbes des minimums de dureté, à 25 atomes % pour les alliages bruts de trempe, et à 15 atomes % pour les alliages recuits, ce qui confirme les observations de Kornilov. Mais contrairement à cet auteur, nous observons en outre, ainsi que Bumps, une chute de dureté pour la teneur de 32,5 atomes %, qui pourraient être attribuée à une surstructure Ti_2O.

Nous avons effectué des diagrammes de diffraction X de ces alliages, soit à l'état brut de trempe, soit recuit sept semaines à 400°C, soit recuit un mois à 800°C, en rayonnement monochromatique (raie K_α du cuivre) en utilisant la méthode de Seeman-Bohlin. Le rayonnement de fluorescence du titane est fortement diminué en interposant devant le film photographique un écran d'aluminium de 50 μ d'épaisseur. Les diagrammes que

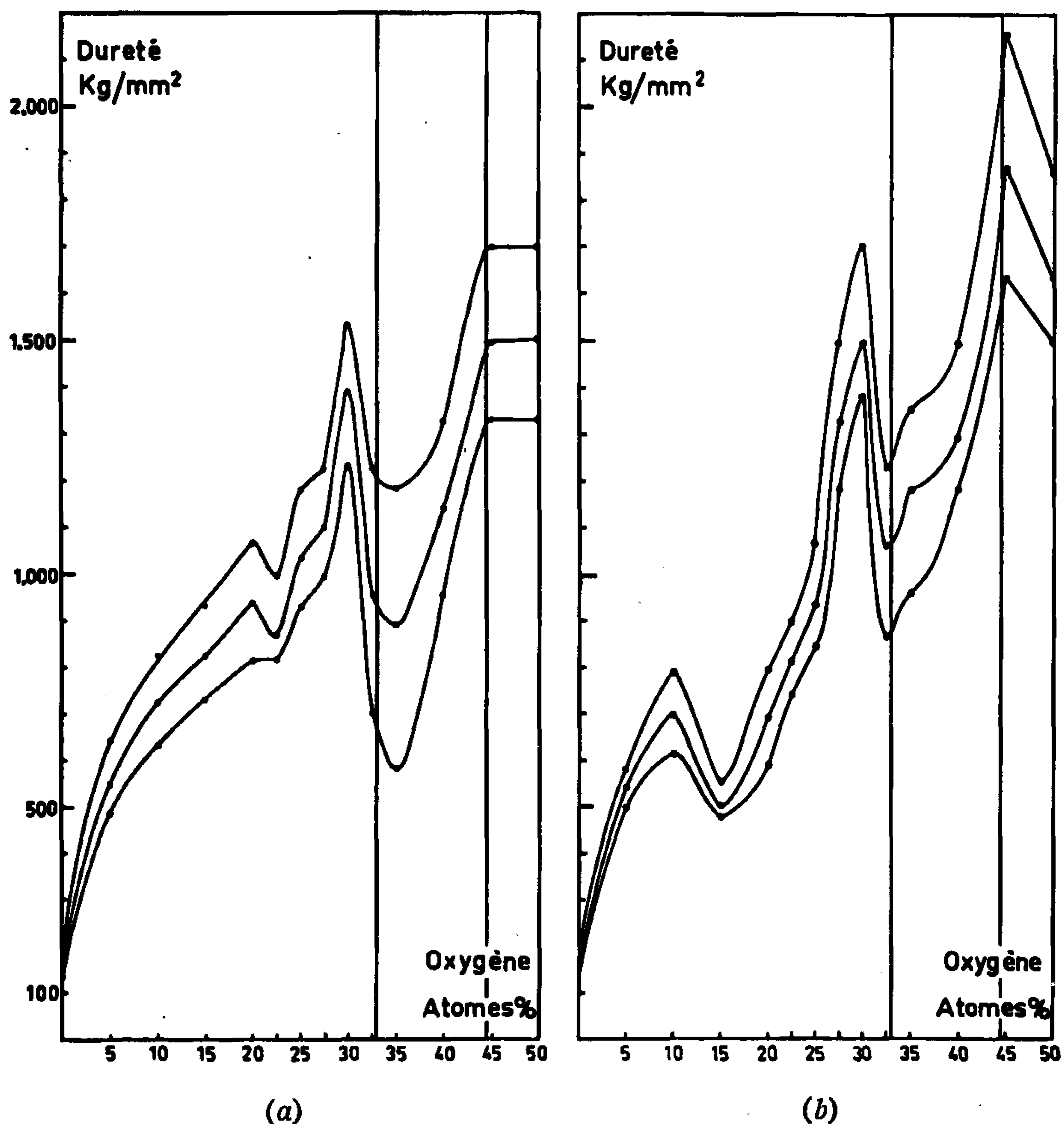


Fig. 1.

(*a*) Alliages bruts de solidification;
(*b*) Alliages recuits à 400°C.

nous présentons, à titre d'exemple, sur la figure 2, sont relatifs à deux alliages recuits sept semaines à 400°C, de teneur 32,5 atomes % (*fig.* 2 *a*), et 22,5 atomes % (*fig.* 2 *b*). On y remarque les raies supplémentaires les plus intenses dues aux surstructures Ti_2O (groupe spatial $P\bar{3}m1$ n° 164) et Ti_3O (groupe spatial $P\bar{3}1c$ n° 163) décrites par Holmberg [4]. On note, en particulier, sur le diagramme de la surstructure Ti_3O, l'existence des

raies 20.3 et 21.1 qui n'avaient pas été observées précédemment et qui confirment pleinement l'existence de cette structure.

L'analyse radiocristallographique des divers alliages permet de tirer les conclusions suivantes :

— la surstructure Ti_2O est visible pour les alliages de composition proche de 32,5 atomes % quel que soit le traitement thermique subi par ces alliages (trempe ou recuit);

— la surstructure Ti_3O n'est observable qu'après recuit à 400°C, pour les alliages de composition comprise entre 20 et 25 atomes %. Elle n'est pas visible à l'état brut de trempe, ou après recuit à 800°C;

— aucune surstructure Ti_6O n'a pu être mise en évidence par diffraction X, pour les alliages de composition 15 atomes %.

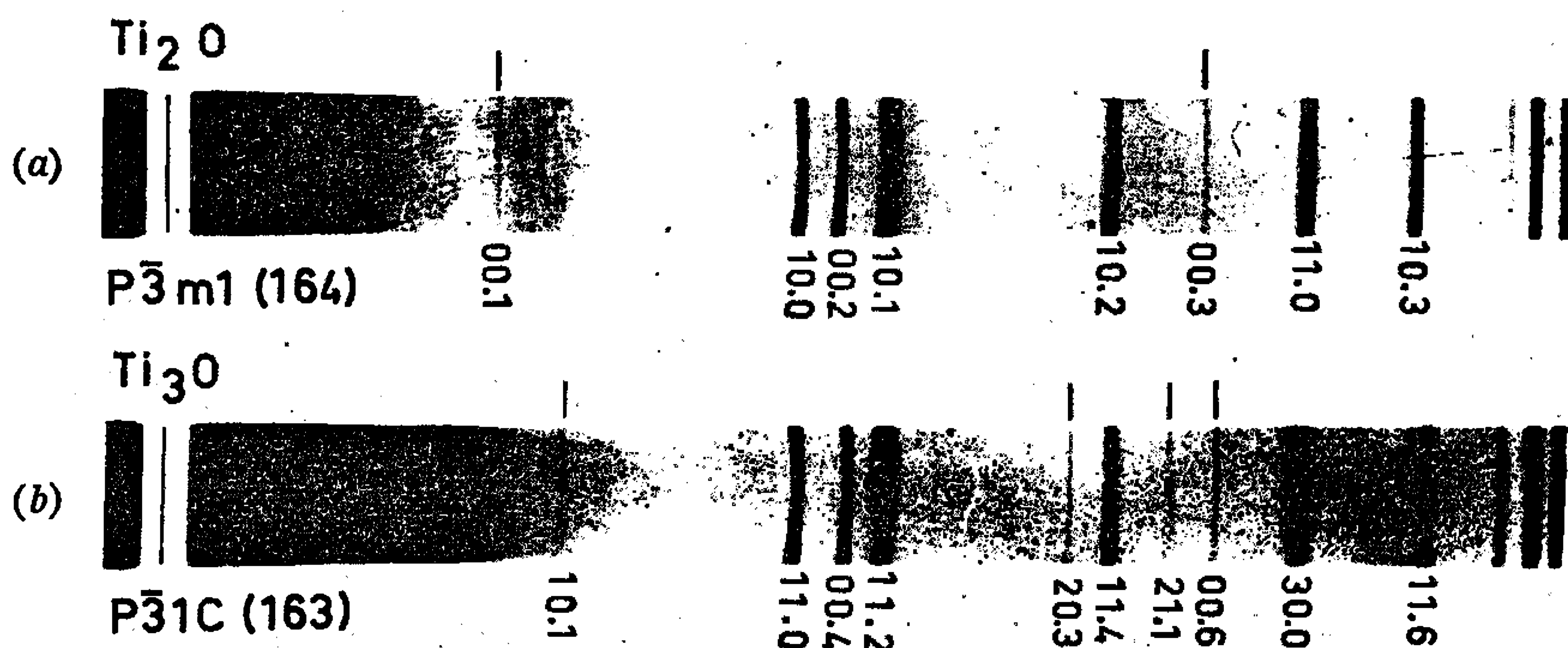


Fig. 2. — Diagrammes de diffraction X des surstructures Ti_2O et Ti_3O.

La confrontation entre ces résultats de diffraction X et ceux de microdureté n'est pas immédiate. La présence d'une surstructure Ti_2O, parfaitement visible en diffraction X, peut être effectivement rapprochée de l'existence d'un minimum de dureté accusé, observé à la composition 32,5 atomes %, et quel que soit le traitement thermique subi par l'alliage. Par contre, la surstructure Ti_3O, dont l'existence est clairement démontrée par diffraction X après recuit à 400°C des alliages de cette composition, ne se répercute pas d'une manière nette sur la courbe de dureté de la figure 1 *b*. En fait, le minimum de dureté est observé pour les alliages bruts de trempe (*fig.* 1 *a*) pour lesquels on ne détectait pas de raies de surstructure. Ceci peut s'interpréter en admettant une variation du paramètre d'ordre en fonction de la température de recuit, qui influerait fortement sur l'intensité des raies de surstructure, mais n'affecterait que peu les propriétés mécaniques. La surstructure Ti_3O serait donc stable jusqu'à la température de fusion comme l'indiquait Kornilov en se basant sur des déterminations des propriétés physiques. Elle ne serait décelable

par diffraction X qu'après recuit à 400°C, ainsi que nous l'observons et que l'indique Holmberg. Enfin, la surstructure Ti_6O se manifeste uniquement par la chute de dureté des alliages recuits à 400°C. Elle ne serait pas stable à 800°C. Des mesures de dureté effectuées sur nos alliages recuits à 800°C ne mettent pas en évidence de minimum de dureté pour la composition 15 atomes %, fait en accord avec les observations de Kornilov.

Il semble donc que les anomalies de variation de la dureté des solutions solides titane-oxygène soit à relier à l'existence de divers types de surstructures. Cependant, la mise en évidence de ces surstructures par rayons X est délicate en raison du faible facteur de diffusion de l'oxygène. Il serait certainement profitable d'utiliser la méthode de diffraction des neutrons pour lesquels le facteur de diffusion de l'oxygène est bien plus élevé.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) A. Dubertret et P. Lehr, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1147.
(2) E. Bumps, H. Kessler et M. Hansen, *Trans. A.S.M.*, 45, 1953, p. 1008.
(3) I. Kornilov et V. Glazova, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 150, n° 2, 1963, p. 313.
(4) B. Holmberg, *Acta Chemica Scandinavia*, 16, 1962, p. 1245.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du diagramme de phases du système* FeS-S. Note (*) de MM. **Georges Urbain**, **Wilhelm Burgmann** et **Martin G. Frohberg**, transmise par M. Georges Chaudron.

On étudie le composé non stœchiométrique FeS_x solide (pyrrhotite) défini par les trois variables : pression partielle de soufre *p*, température T et la concentration en soufre, à l'aide d'une thermobalance Mac Bain et des mélanges gazeux H_2S-H_2 entre 700 et 1100°C.

Le dispositif utilisé pour ce travail sous atmosphère contrôlée est une thermobalance Mac Bain équipée d'une mesure continue des allongements du ressort de silice. La charge utile est de 2 g avec une sensibilité égale à 0,2 mm/mg. Le creuset en alumine ou en or et sa suspension (une tige

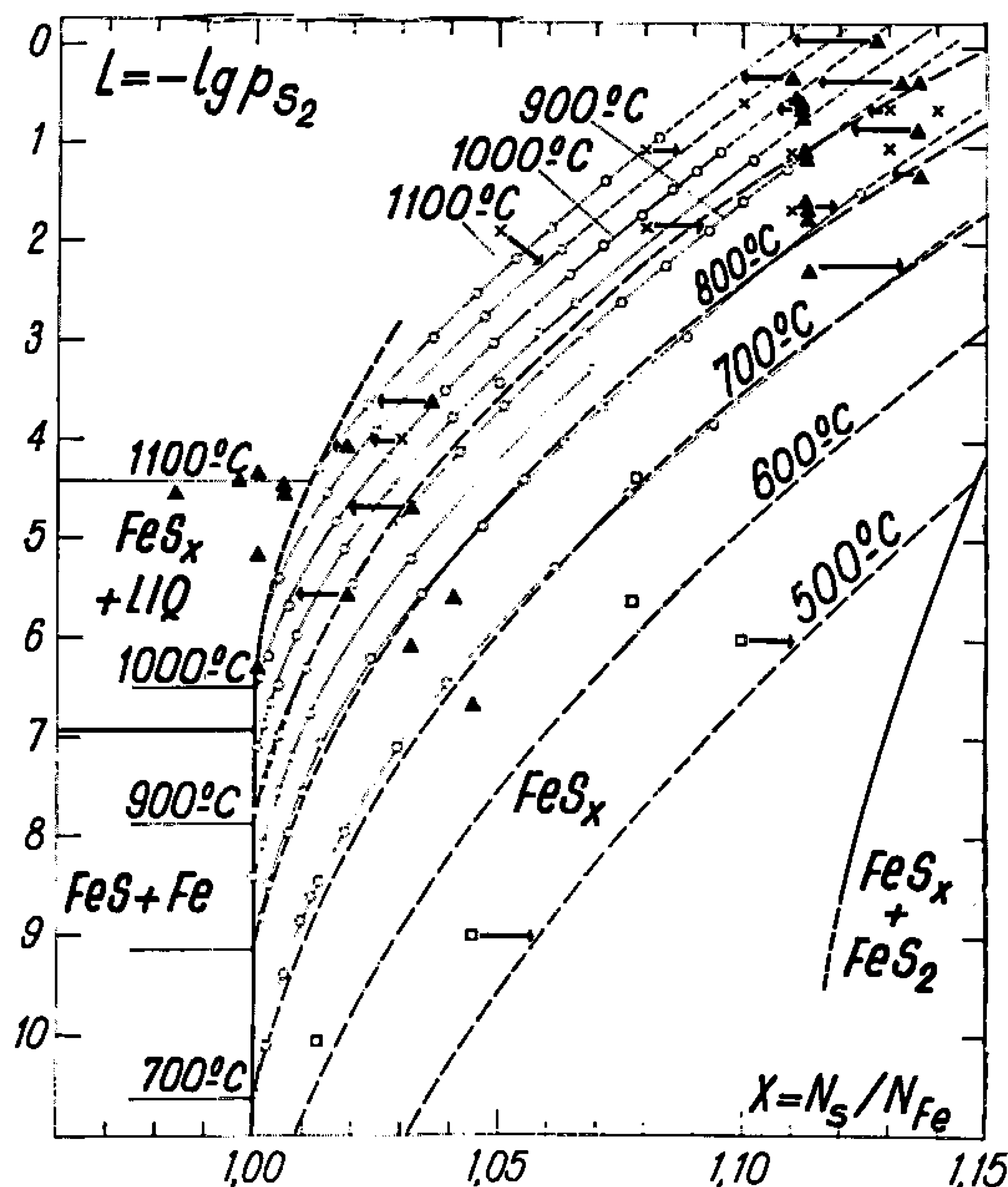


Fig. 1. — Résultats expérimentaux dans la pyrrhotite solide (FeS_x) :
○ Nos résultats;
·—·—· Isothermes calculées par Toulmin et Barton (²);
□ Niwa et Wada (³);
▲ Rosenqvist (⁴);
× Juza, Biltz et Meisel (⁵).

mince d'alumine dans la zone chaude) sont attachés au ressort par un fil de platine auquel est fixé un petit noyau magnétique (ferrite). Les variations de poids de l'échantillon sont mesurées en suivant le déplacement du noyau de ferrite, grâce à un servomécanisme à mutuelle inductance, décrit par C. Moreau (¹).

La reproductibilité de ce dispositif correspond à un déplacement de $\pm 10\ \mu$, soit avec notre ressort à une variation de poids de $\pm 50\ \mu g$.

On mesure la température au niveau de la nacelle avec un couple thermoélectrique standard (Pt-PtRh 10 %) et l'incertitude globale de la mesure, étalonnage et profil thermique compris, est inférieure à $\pm 3^oC$.

L'atmosphère contrôlée est un mélange de H_2S et H_2 purifiés et de composition définie par des débitmètres à capillaires permettant une variation du rapport p_{H_2S}/p_{H_2} entre 10 et 10^{-3}, avec les précisions respectives égales à 1 et 5 %. Les incertitudes sur la grandeur $L = -\log p_{S_2}$ sont alors $\Delta L = \pm 0{,}07$. Les mélanges ont été contrôlés par analyse.

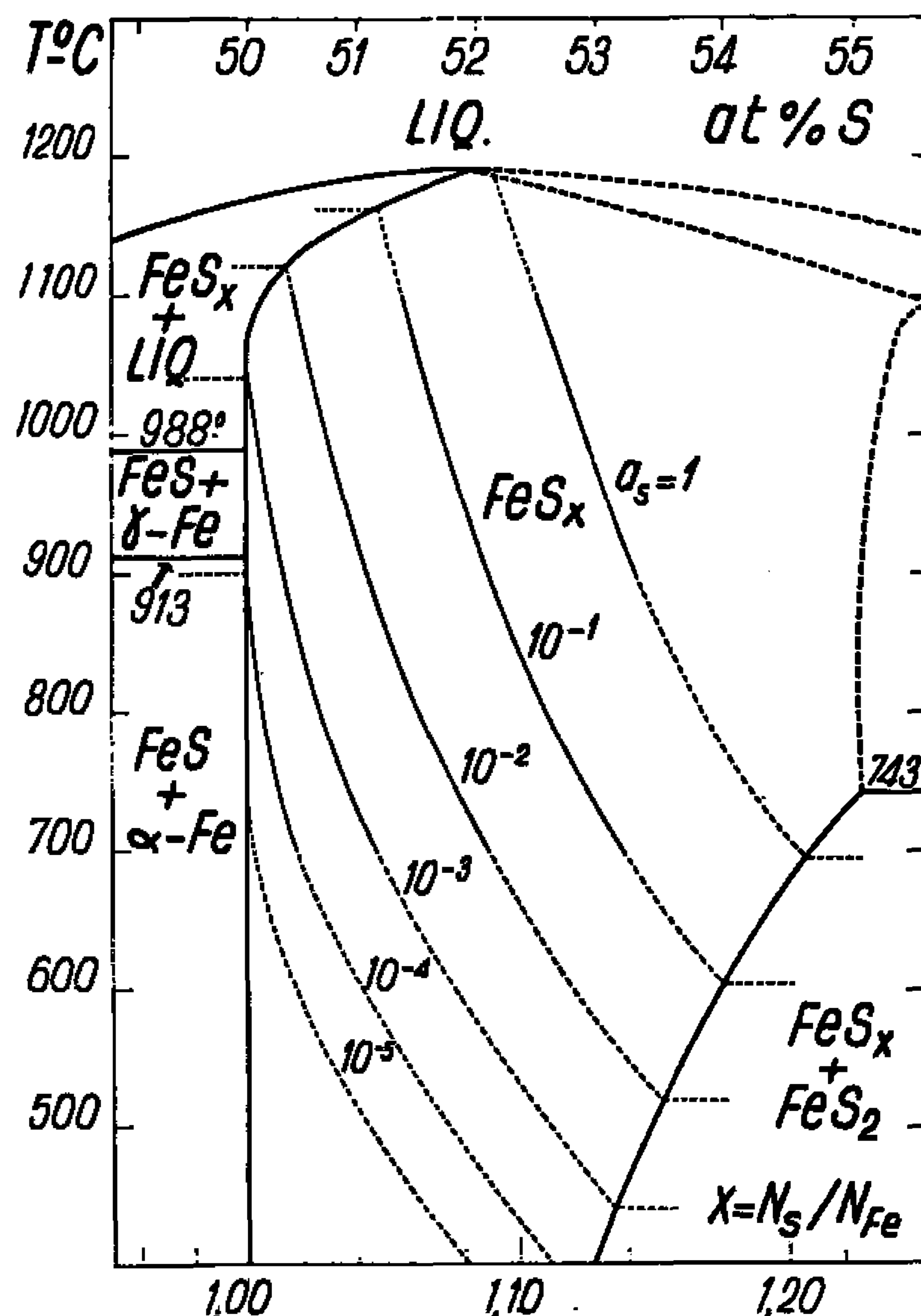


Fig. 2. — Diagramme de phase (T, x) du système Fe-S avec lignes d'égale activité de soufre dissous dans la pyrrhotite (FeS_x).

L'échantillon de FeS_x est préparé par synthèse et mis en équilibre à différentes températures entre 700 et 1100°C avec des mélanges H_2S-H_2. On observe sa variation de poids, dont on déduit le x de FeS_x avec la précision $\Delta x = \pm 10^{-3}$. On s'assure de l'équilibre thermodynamique par des évolutions successives à p_{S_2} croissant et décroissant.

A température constante, les résultats peuvent être représentés par l'équation $L = f(x)$. La figure 1 donne huit de ces courbes isothermes obtenues pour l'état solide. On remarque le bon accord avec les courbes calculées par P. Toulmin et coll. (2) dans le domaine qui correspond effectivement à leurs mesures (700 à 900°). Les pressions de soufre déterminées par T. Rosenqvist (4) à l'aide de la méthode du point de rosée (Δ sur la figure 1) sont plus élevées que les nôtres pour les basses tempé-

ratures (700°C) et plus faibles pour les hautes températures (1100°C). Pour ses mesures obtenues par circulation de gaz, nous ne sommes en accord que pour les compositions voisines de la stœchiométrie. On peut estimer l'accord avec les mesures de Juza et coll. ([5]) satisfaisant, si l'on tient compte des précisions médiocres pour la composition ($\Delta x = \pm 0{,}01$) et pour l'atmosphère gazeuse ($\Delta L = \pm 0{,}2$) dans ses essais.

Nos résultats peuvent être représentés par une famille de droites $L = A/T - B$, où les coefficients A et B sont fonction de x. A est proportionnel à l'enthalpie partielle molaire de dissolution du soufre dans FeS_x et B, à l'entropie partielle molaire de dissolution du soufre dans FeS_x. Les variations de $A(x)$ et $B(x)$ avec la variable x ne sont pas linéaires et le comportement du soufre dans FeS_x ne correspond ni à une solution idéale, ni à une solution régulière (test de Hildebrand). De ces résultats, on déduit les valeurs des activités du soufre dans FeS_x (*fig.* 2) en prenant comme état de référence le composé en équilibre avec une pression de soufre, égal à 1 atm.

Une extension de cette étude est envisagée pour le domaine correspondant à FeS_x liquide.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

([1]) C. Moreau, *Note Technique CEA-CENG*, Met. 1/63, 1963.
([2]) P. Toulmin et P. B. Barton Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1964, p. 641-671.
([3]) K. Niwa et T. Wada, *Metallurg. Soc. Conf.*, 8, 1961, p. 945-961.
([4]) T. Rosenqvist, *J. I. S. I.*, 176, 1954, p. 37-57.
([5]) R. Juza, W. Biltz et K. Meisel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 205, 1932, p. 273-386.

(*Département Chimie physique de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines* et *Institut für Allgemeine Metallurgie der Technischen Universität, Berlin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chélates de l'europium 2 avec l'acide picolique.* Note (*) de MM. **Roland C. Mercier** et **Michel R. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Utilisant des solutions chlorhydriques de Eu^{2+}, préparées par réduction électrolytique de Eu^{3+}, les auteurs ont étudié par polarographie et par potentiométrie les chélates formés par l'europium 2 et l'acide picolique. Ils ont montré l'existence de trois espèces : EuL^+, EuL_2 et EuL_3^- dont les constantes respectives s'expriment par : $\log K_1 = 2,86$; $\log K_2 = 2,34$; $\log K_3 = 1,55$ à 25°C et $\mu = 0,5$.

Faisant suite à l'étude des chélates des métaux de transition à leurs valences inférieures, nous avons examiné les complexes formés par l'acide picolique avec l'europium bipositif. Les méthodes et les conditions de manipulation en atmosphère inerte sont analogues à celles que nous avons déjà utilisées pour le vanadium 2 et 3 ([1]) et le chrome 2 ([2]).

Préparation et dosage des solutions d'europium 2. — En dissolvant dans une quantité connue d'acide, de l'oxyde d'europium, Eu_2O_3 99,99 %, préalablement calciné à 900°C, on obtient des solutions d'europium tripositif qu'on peut réduire selon deux procédés :

Le plus courant ([3]) consiste à préparer le sulfate d'europium 2 par réduction sur amalgame de Jones, puis à isoler le carbonate d'europium 2 stable à l'air; il suffit alors d'attaquer ce carbonate par un acide minéral en atmosphère inerte pour obtenir la solution d'europium 2 recherchée.

Par ce procédé assez rapide, nous n'avons pu obtenir un sel europeux titrant 100 % en europium 2 : il subsiste toujours de l'europium tripositif à une teneur de l'ordre de 8 %.

Nous nous sommes donc adressés à une méthode de réduction par voie électrochimique en utilisant une cathode de platine recouverte d'un film de mercure selon le procédé précédemment décrit ([1]). La cathode était portée à un potentiel contrôlé de — 1,20 V par rapport à l'électrode au calomel à KCl saturé. Nous avons dû nous limiter au milieu *chlorhydrique* car l'ion perchlorate oxyde l'ion Eu^{2+} comme nous avons pu le vérifier. Quant à l'ion sulfate il précipite l'europium 2.

Le cation Eu^{2+} a été dosé par addition en atmosphère inerte d'un excès de Fe^{3+} et titrage en retour par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

Le cation Eu^{3+} était dosé, soit par l'EDTA à pH 4-5 en utilisant l'électrode à goutte de mercure ([4]), soit sous forme d'europium 2 après réduction par l'amalgame de Jones. L'acidité des solutions était déterminée par la méthode de Gran ([5]).

Étude polarographique du système acide picolique-europium 2. — En présence d'un excès d'acide picolique, l'europium 2 est oxydé réversiblement en europium 3 à l'électrode à goutte de mercure : en effet, en

oxydant graduellement une solution de picolate d'europium 2 le polarogramme présente une seule vague mixte et son potentiel de demi-vague demeure constant. Lorsqu'on trace en outre la transformée linéaire $\log [i/(i_d - i)] = f(E)$, on obtient une droite dont la pente 0,062 est voisine de la valeur théorique 0,0591. Un phénomène semblable avait déjà été constaté avec l'éthylènediaminetétracétate d'europium (6).

Dans une étude récente sur les complexes formés par les terres rares avec l'acide picolique, L. Moyne (7) a montré que, pour des rapports acide picolique/Eu^{3+} suffisamment élevés et pour des pH supérieurs à 4, il se formait en solution un chélate de formule EuL_3. Nous avons donc préparé différents mélanges d'acide picolique et de perchlorate d'europium 3 à pH environ 4-5 et où la quantité d'agent chélatant était au moins 10 fois supérieure à celle de l'ion métallique.

Nous avons pu alors constater que le potentiel de demi-vague était indépendant de la concentration en coordinat : l'espèce réduite a donc pour formule : EuL_3^-. En prenant comme potentiel de demi-vague pour le couple Eu^{3+}/Eu^{2+}, le potentiel de réduction de Eu^{3+} dans les mêmes conditions, nous avons pu calculer le rapport des constantes globales des deux espèces complexées. En milieu $NaClO_4$ 0,5 M le potentiel de demi-vague du picolate d'europium 3 est de — 0,900 V et celui de l'ion simple de — 0,695 V, ces potentiels étant exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturé.

En appliquant la méthode de Kolthoff et Lingane (8), on trouve

$$\log \frac{\beta(EuL_3)}{\beta(EuL_3^-)} = 3,46.$$

En utilisant la valeur $\log\beta(EuL_3) = 9,88$ à 25°C et $\mu = 0,5$ ($NaClO_4$) donnée par L. Moyne, nous obtenons $\log\beta_3(EuL_3^-) = 6,42$.

Il était intéressant de confirmer ces résultats par d'autres méthodes.

La spectrophotométrie s'est avérée très rapidement inopérante; le picolate d'europium 2, en effet, présente un maximum d'absorption à 315 mμ presque confondu avec celui de l'ion Eu^{2+}, la formation du picolate ne se manifestant que par un renforcement de la coloration jaune de la solution. D'autre part, l'absorption intense de l'acide picolique dans l'ultraviolet ne permet pas l'utilisation de ce domaine du spectre.

Étude potentiométrique du système acide picolique-europium 2. — La méthode de Chaberek (9) ne permet pas de déterminer de façon précise le nombre $\bar{n}$ de protons libérés par la réaction de chélation :



$$Eu^{2+} + n\,HL \rightarrow EuL_n^{2-n} + n\,H^+.$$

En effet, le complexe se forme dans un domaine de pH où le coordinat lui-même présente une zone tampon; il est alors impossible de situer le point d'équivalence correspondant à la formation du chélate.

En revanche, la méthode de Bjerrum [10] appliquée à plusieurs mélanges d'acide picolique et d'europium 2 à différents rapports, HL/Eu^{2+} (de 2 à 25) permet de calculer le nombre moyen $\overline{n}$ de coordinats fixés par le métal. Ce nombre $\overline{n}$, très faible au début du titrage augmente régulièrement avec l'addition de soude et tend vers une limite qui dépend du rapport coordinat/métal : Pour $HL/Eu^{2+} < 5$, $\overline{n}$ tend vers 1; pour $HL/Eu^{2+} < 10$, $\overline{n}$ tend vers 2; pour $HL/Eu^{2+} > 10$, $\overline{n}$ tend vers 3. On peut donc conclure à l'existence des espèces EuL^+, EuL_2 et EuL_3^-. Nous avons pu exploiter la courbe de formation $\overline{n} = f(pL)$ pour calculer les valeurs des constantes de différents complexes.

Les résultats sont les suivants :

Premier complexe................	EuL^+	$K_1 = 7,24.10^2$	$\log K_1 = 2,86$
Deuxième complexe...............	EuL_2	$K_2 = 2,20.10^2$	$\log K_2 = 2,34$
Troisième complexe..............	EuL_3^-	$K_3 = 35,6$	$\log K_3 = 1,55$

Ce qui donne, pour la constante globale de EuL_3^- : $\beta_3 = 5,62.10^6$, soit $\log \beta_3 = 6,75$. Toutes ces valeurs étant déterminées à 25°C et pour la force ionique $\mu = 0,5$ (NaCl).

La méthode potentiométrique de Bjerrum confirme donc, en ce qui concerne le troisième complexe EuL_3^-, les résultats de la polarographie; elle fournit de plus les formules et les constantes des deux premiers.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) R. C. Mercier et M. R. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3577.
(2) R. C. Mercier et M. R. Pâris, *Comptes rendus*, 262, 1966, p. 349.
(3) R. A. Cooly et A. M. Yost, *Inorganic Syntheses*, II, p. 70, Me Graw Hill, New York, 1946.
(4) C. N. Reilley, R. W. Schmid et D. W. Lawson, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 953.
(5) G. Gran, *Analyst*, 77, 1952, p. 661.
(6) E. I. Onstott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3773.
(7) L. Moyne, *Thèse*, Lyon, 1966.
(8) J. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publ., New York, 1952, p. 211.
(9) J. Chaberek et A. Martell, *Organic Sequestring Agents*, J. Wiley and Sons, New York, 1963, p. 38.
(10) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in aqueous Solution*, P. Haase and Son, Copenhague, 1941.

(*Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon,*
43, *boulevard du* 11 *Novembre, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Quelques thiosels d'un nouveau type :* M_2MoOS_3; *étude de l'ion* $MoOS_3^{2-}$ *par spectrographie infrarouge et ultraviolette.* Note (*)

de MM. **Maurice J. F. Leroy, Gérard Kaufmann, Roland Charlionet** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation de nouveaux thiosels de formule M_2MoOS_3 [$M = Cs^+$ ou $N(CH_3)_4^+$] a permis de déterminer les spectres infrarouge et ultraviolet de l'ion $MoOS_3^{2-}$. L'étude infrarouge des composés M_2MeS_4 [$M = N(CH_3)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$, $P(C_6H_5)_4^+$ ou $As(C_6H_5)_4^+$ et Me = Mo ou W] montre que le diamètre du cation n'a aucune influence sur la vibration du tétraèdre MeS_4^{2-}.

Introduction. — G. Gattow, A. Franke et A. Muller [1] ont récemment démontré que dans les tétrathiomolybdates et les tétrathiotungstates alcalins la vibration était fixe quel que soit le cation. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'éventuelle déformation du tétraèdre MeS_4^{2-} en faisant appel à des cations de grands diamètres tels que $N(CH_3)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$, $P(C_6H_5)_4^+$ ou $As(C_6H_5)_4^+$; c'est la raison pour laquelle nous avons tout d'abord entrepris la préparation des thiomolybdates et des thiotungstates correspondants. Nous avons également isolé des sels du type M_2MoOS_3, l'ion $MoOS_3^{2-}$ n'étant connu jusqu'à maintenant qu'en solution.

Sels d'ammonium quaternaires. — Ces sels ont été préparés par dissolution d'acide tungstique ou molybdique dans la base organique NX_4OH ($X = CH_3$ ou C_2H_5) en solution N ou 2 N. La solution obtenue est saturée avec H_2S, après quelques jours à — 5°C on obtient une cristallisation. Nous avons obtenu et dosé les produits suivants : $(NMe_4)_2MoOS_3$, $(NMe_4)_2WOS_3$, $(NMe_4)_2MoS_4$ et $(NMe_4)_2WS_4$ ainsi que $(NEt_4)_2WOS_3$, $(NEt_4)_2MoS_4$ et $(NEt_4)_2WS_4$. Avec $Me = CH_3$ et $Et = C_2H_5$.

Tous les sels obtenus sont cristallisés, les clichés de rayons X révèlent un isomorphisme entre les sels de tungstène et de molybdène comme l'avait constaté Bernard [2] pour les thiotungstates et les thiomolybdates alcalins.

Sels de tétraphénylarsonium et de tétraphénylphosphonium. — Ils ont été préparés par double décomposition entre les sels d'ammonium correspondants et le chlorure de tétraphénylphosphonium en solution ammoniacale diluée. Pour les sels d'arsonium, il a suffi d'opérer en solution aqueuse. Nous avons obtenu ainsi $[P(C_6H_5)_4]_2MoS_4$, $[P(C_6H_5)_4]_2WS_4$, $[As(C_6H_5)_4]_2MoS_4$ et $[As(C_6H_5)_4]_2WS_4$.

Étude thermogravimétrique. — Nous avons étudié la décomposition thermique des sels d'ammonium quaternaires sous atmosphère d'azote. La courbe de décomposition de $(N(Et)_4)_2MoS_4$ est la suivante :

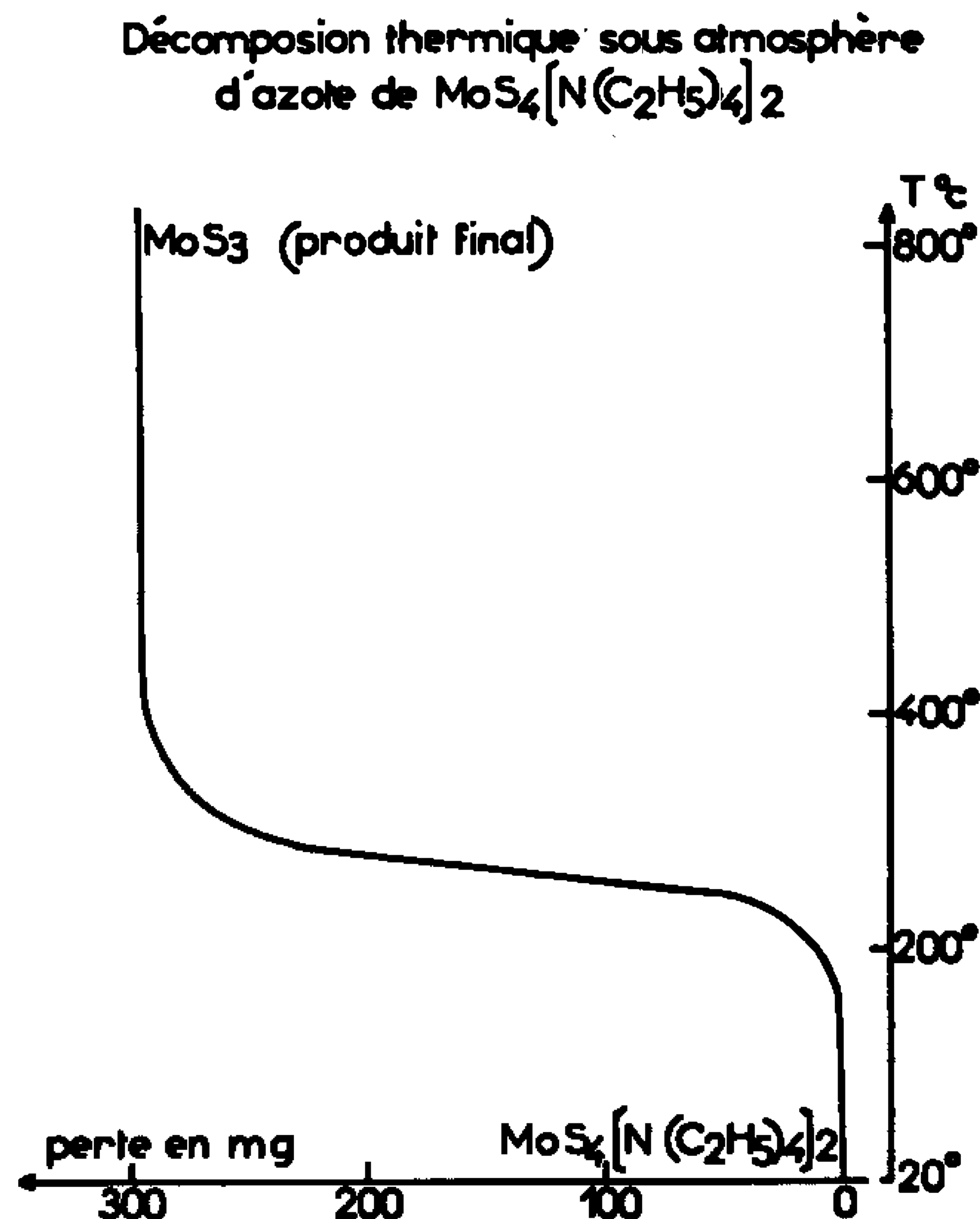


Fig. 1.

La thermogravimétrie de ce composé nous a donné une perte de 299 mg pour une perte théorique de 293 mg si l'on admet le schéma de décomposition suivant :



$$(N(C_2H_5)_4)_2MoS_4 \rightarrow MoS_3 + 2\,N(C_2H_5)_3 + S(C_2H_5)_2.$$

Nous avons pu effectivement caractériser NEt_3 par spectrographie infrarouge; le composé final restant dans la nacelle présente le cliché de rayons X de MoS_3, de plus, calciné à l'air il donne MoO_3 avec la perte de poids théorique correspondant au remplacement du soufre par l'oxygène.

Préparation de Cs_2WOS_3 *et de* Cs_2MoOS_3, *étude du spectre ultraviolet de l'ion* $MoOS_3^{2-}$. — Bernard a démontré que l'acidification d'une solution de dithiotungstate d'ammonium conduit à une concentration maximale en ions WOS_3^{2-} qui disparaissent progressivement au profit des ions WS_4^{2-} (2). Nous avons donc ajouté à une solution de dithiotungstate d'ammonium une solution de chlorure de césium dans les proportions de 1 $WO_2S_2(NH_4)_2$ pour 2 CsCl. La solution devient jaune orangé; après quelques heures à — 5°C, on obtient des cristaux jaunes d'or de formule Cs_2WOS_3. Avec une solution de dithiomolybdate d'ammonium la réaction est tout à fait analogue, et l'on obtient des cristaux rouges de Cs_2MoOS_3. Nous avons confirmé que si l'on ajoute une solution de chlorure de tétraméthylammonium dans les mêmes proportions à la solution de dithiomolybdate

on obtenait $(N(CH_3)_4)_2MoOS_3$. Disposant de deux composés de référence cristallisés nous avons étudié l'absorption ultraviolette de l'ion $MoOS_3^{2-}$. Le spectre ultraviolet présente trois bandes significatives à 317, 392,5 et 465 mμ (*fig.* 2). Ce spectre est en tous points semblable à celui déterminé par Bernard en étudiant la sulfuration d'une solution de molybdate d'ammonium. Nous avons calculé les coefficients d'extinction spécifique :

$$\varepsilon_{317\,m\mu} = 79.10^2, \quad \varepsilon_{392,5} = 81.10^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_{465} = 21.10^2.$$

Spectre infrarouge. — Les spectres infrarouges de Cs_2MoOS_3 et de $(N(CH_3)_4)_2MoOS_3$ ainsi que ceux des sels correspondants du tungstène

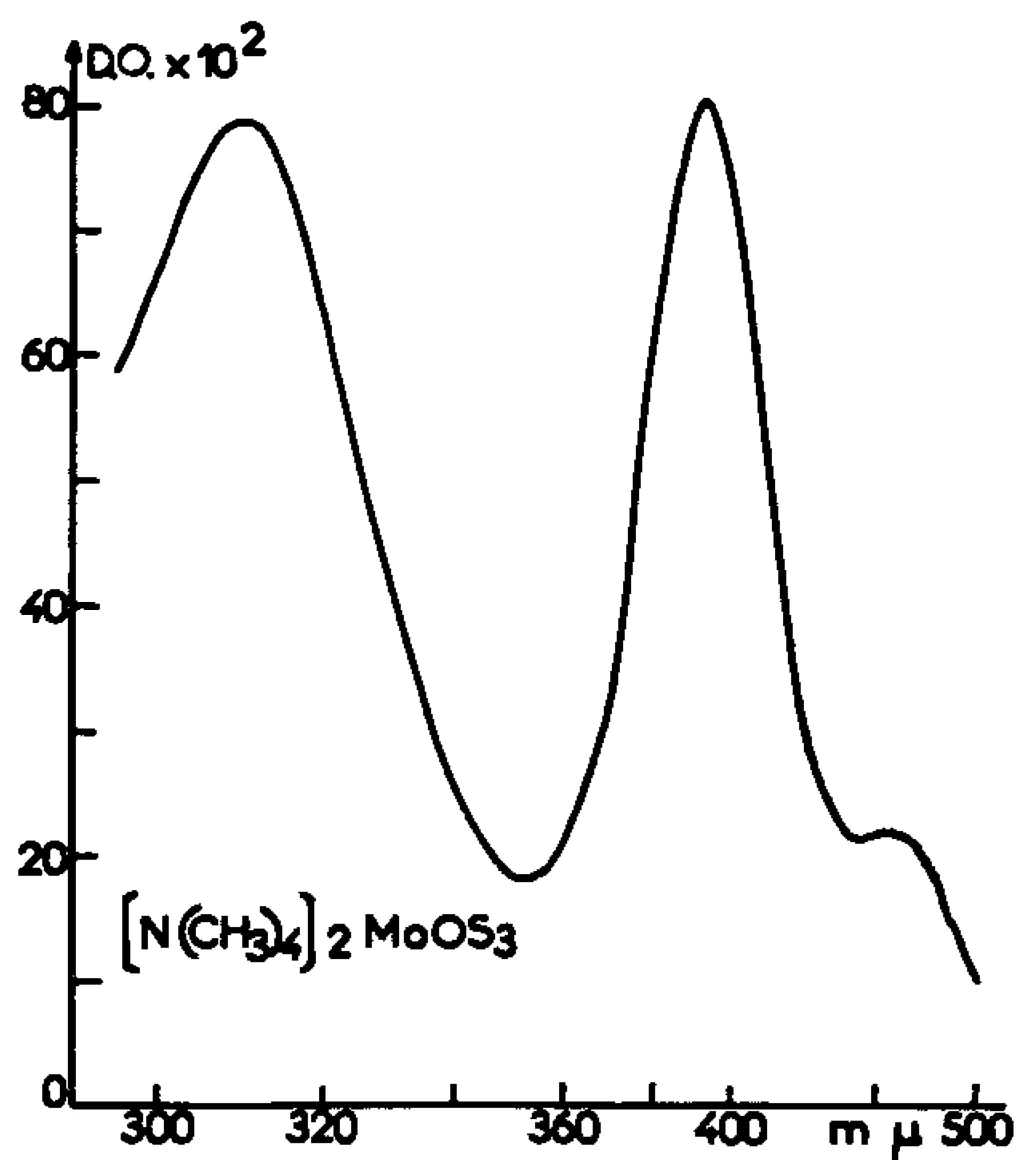


Fig. 2.

ont été examinés dans la région de 400 à 1000 cm^{-1} (*fig.* 3). On observe trois bandes d'absorption très fortes situées à 467, 477 et 857 cm^{-1} pour le sel de césium tandis que pour le sel de tétraméthylammonium elles se trouvent respectivement à 455, 474 et 863 cm^{-1}. La bande située vers 860 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence Mo—O; de plus, si l'on admet que dans le cristal l'ion $MoOS_3^{2-}$ possède la symétrie C_{3v}, on doit voir apparaître deux bandes d'absorption dans la région de 470 cm^{-1}. L'une est du type A_1, elle correspond à la vibration de valence symétrique W—S située à 477 cm^{-1}; l'autre du type E, à 460 cm^{-1}, correspond à la vibration asymétrique W—S. En effet, l'étude du spectre infrarouge de l'ion WS_4^{2-} (³) nous a permis d'interpréter les bandes d'absorption et en particulier de vérifier l'assignation de la vibration ν_3 à 460 cm^{-1} faite par Gattow (¹). Toutefois une étude de l'ion $MoOS_3^{2-}$ qui fera intervenir les spectres Raman et infrarouge est en cours et nous pourrons vérifier notre assignation.

L'étude infrarouge des composés du type M_2MeS_4 en fonction du diamètre du cation n'a pas permis de mettre en évidence un déplacement sensible de la vibration ν_3 du tétraèdre MeS_4^{2-}. De plus, le fait qu'on n'observe pas de nouvelles bandes, autres que celles dues aux cations, prouve qu'il n'y a pas de levée de dégénérescence et que l'ion MeS_4^{2-} conserve la symétrie T_d.

Conclusion. — L'obtention et l'étude infrarouge de ces différents thiosels nous a permis de compléter les recherches sur les thiomolybdates ainsi

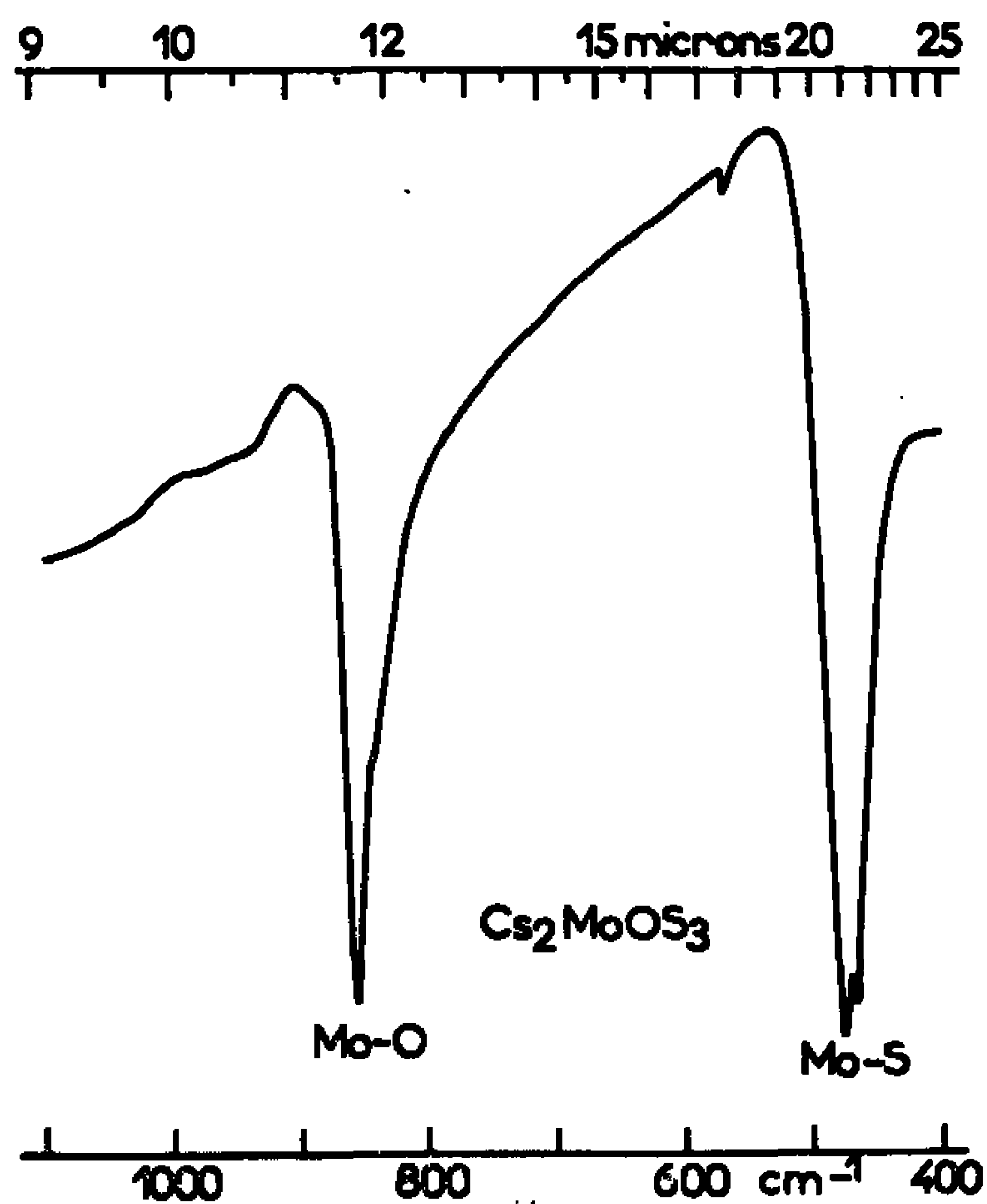


Fig. 3.

que sur les oxythiomolybdates. Ils vont nous permettre également de poursuivre l'étude infrarouge comparative des ions MoO_4^{2-}, MoO_3S^{2-}, $MoO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$ et MoS_4^{2-} ainsi que celle des ions correspondants du tungstène et, en particulier, de comparer les constantes de forces des liaisons Me—S et Me—O dans les différents ions.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) G. Gattow, A. Franke et A. Muller, *Naturwiss.*, 14, 1965, p. 428-429.
(2) J.-C. Bernard et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 810-818.
(3) M. Leroy et G. Kaufmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, à paraître.

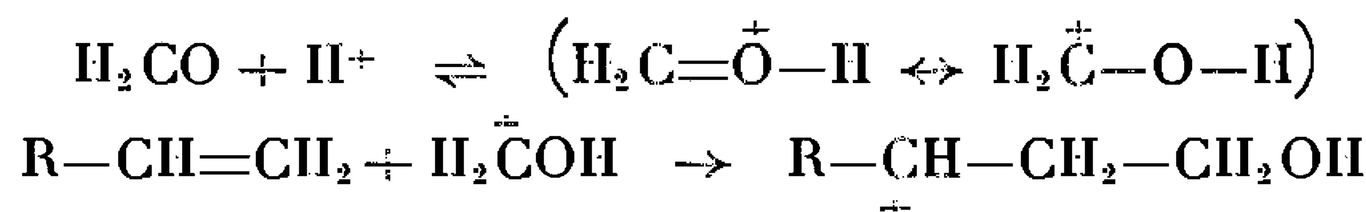
(*Institut de Chimie,*
1, *rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques α-hydroxy lactones par action de l'acide glyoxylique sur les oléfines.* Note (*) de M. **Dimitri Savostianoff**, transmise par M. Paul Pascal.

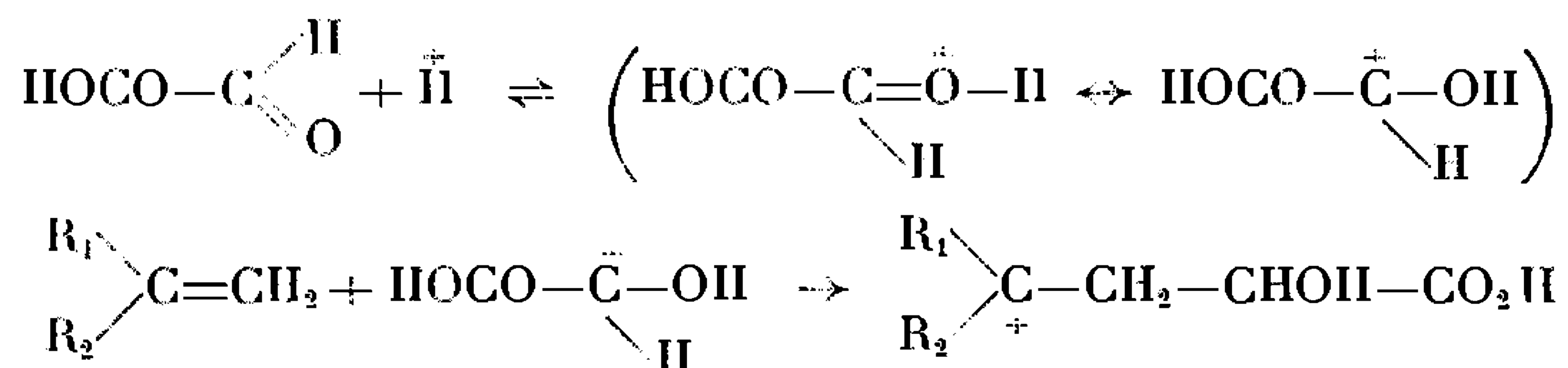
Nous avons réalisé la condensation en milieu fortement acide de l'acide glyoxylique avec quelques oléfines. Nous avons obtenu un certain nombre de α-hydroxy γ-lactones.

La condensation en milieu fortement acide des aldéhydes avec les oléfines est connue sous le nom de réaction de Prins; elle a donné lieu à de nombreux travaux [(1), (2), (7)]. Cette réaction a été particulièrement étudiée dans le cas du formaldéhyde et de quelques aldéhydes simples. Nous nous sommes proposé d'effectuer des réactions analogues en utilisant l'acide glyoxylique dont la fonction aldéhyde n'est pas sans présenter de grandes analogies avec celle du formaldéhyde.

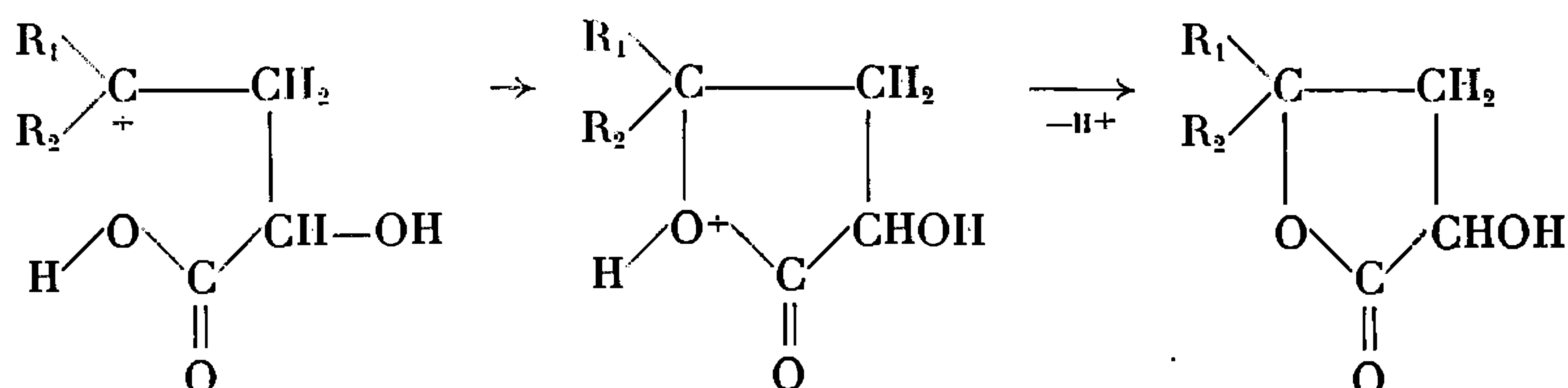
Le mécanisme généralement admis pour la réaction de Prins [(3), (4)] fait intervenir dans une première étape la protonation de la fonction aldéhyde, suivie d'une addition de la forme protonée sur le carbone le moins substitué de la double liaison d'une oléfine, qui donne un carbocation portant la charge sur le deuxième carbone de la double liaison :



Ce carbocation peut donner lieu à un certain nombre de différentes réactions qui en fin de compte conduisent à une grande variété de produits de réaction (diols-1.3 dioxannes-1.3, alcools éthyléniques, dihydropyrannes, etc. (7). Dans le cas de l'acide glyoxylique, la première étape de la réaction est probablement la même; il y a protonation de la fonction aldéhyde puis addition de la forme protonée sur la double liaison :



Il y a ensuite lactonisation sur le carbone portant la charge positive, pour donner après hydrolyse une α-hydroxy γ-lactone.



Nous avons réalisé cette condensation avec quatre hydrocarbures éthyléniques différents : l'isobutylène, le méthyl-3 butène-2, le diméthyl-2.3 butène-2 et le styrolène.

Nous avons obtenu les α-hydroxy γ-lactones avec de bons rendements; toutefois dans le cas de l'isobutylène le produit obtenu n'était pas l'α-hydroxylactone mais son éther tertiobutylique, ce qui était prévisible, les alcools primaires et secondaires en présence d'acide sulfurique concentré et d'isobutylène donnant couramment les éthers tertiobutyliques correspondants [([5]), ([6])].

Pour effectuer ces condensations nous avons utilisé, soit des solutions éthérées d'acide sulfurique concentré, soit de l'acide perchlorique à 60 %.

Partie expérimentale. — *Éther tertiobutylique de la hydroxy-2 méthyl-4 γ-valérolactone* (I). — Dans une bouteille en verre épais contenant 100 g d'acide sulfurique concentré en solution dans 250 ml d'éther anhydre, on dissout 46 g (0,5 mole) de monohydrate de l'acide glyoxylique, puis après avoir refroidi à — 30°C on ajoute 175 g (environ 3 moles) d'isobutylène liquide (É — 9°C). Le récipient est agité pendant 24 h à température ordinaire, il est alors convenablement refroidi à — 20°C et son contenu versé dans 3 moles de bicarbonate de sodium et 300 ml d'eau. La solution est extraite à l'éther, les phases éthérées sont réunies et séchées sur sulfate de sodium anhydre, après évaporation sous vide de l'éther on recueille 70 g de cristaux blancs qui sont recristallisés dans l'éther de pétrole (F 79°C) (Rdt 75 %). Éther tertiobutylique de la hydroxy-2 méthyl-4 γ valérolactone $C_{10}H_{18}O_3$ (186,24), calculé %, C 64,49; H 9,74; trouvé %, C 64,24; H 9,73.

Masse moléculaire mesurée par saponification : 184.

Hydroxy-2 méthyl-4 γ valérolactone (II). — On traite par 8 ml d'acide 9.3-chlorhydrique concentré, 0,025 mole de (I) et distille directement la solution obtenue; on recueille 2,4 g d'un liquide bouillant à $É_{0,4}$ 92-94° (Rdt 75 %).

$C_6H_{10}O_3$ (130,15) : calculé %, C 55,37; H 7,75; trouvé %, C 55,27; H 7,66.

Diméthyl-3.4 hydroxy-2 γ valérolactone (III). — On dissout 0,25 mole (23 g) d'hydrate de l'acide glyoxylique dans 0,5 moles d'acide perchlorique à 60 %, puis on ajoute goutte à goutte 0,5 mole de diméthyl-2.3 butène-2. On agite pendant 12 h. Après cela on neutralise par bicarbonate de sodium et extrait à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies et séchées sur du sulfate de sodium anhydre. L'acétate d'éthyle est évaporé et le résidu distillé. On recueille 20 g d'un produit bouillant à $É_{0,2}$ 90-93° qui cristallise rapidement (Rdt 55 %). Il s'agit, comme le montre le spectre de R. M. N., du mélange des lactones (III) *cis* et *trans* dans la proportion de 40-60 %.

$C_7H_{12}O_3$ (144,17) : calculé %, C 58,31; H 8,39; trouvé %, C 58,13; H 8,18.

On a séparé les isomères *cis* et *trans* de (III) par recristallisation fractionnée dans un mélange de 90 % d'éther et de 10 % d'éther de pétrole. (Isomère *cis*, F 60°; isomère *trans*, F 75°,5.)

Triméthyl-3.3.4 *hydroxy*-2 γ *valérolactone* (IV). — On dissout 0,25 mole (23 g) d'hydrate de l'acide glyoxylique dans une solution de 50 g d'acide sulfurique concentré dans 150 ml d'éther anhydre. La solution sulfurique est ensuite versée goutte à goutte dans 0,5 moles (42 g) de diméthyl-2.3 butène 2; après la fin de l'addition le mélange réactionnel est agité pendant 12 h. L'hydrolyse et l'extraction sont effectuées comme précédemment, on recueille 35 g de (IV) (F 115-116°) (Rdt 88 %).

$C_8H_{14}O_3$ (158,19) : calculé %, C 60,74; H 8,92; trouvé %, C 60,60; H 8,89.

Phényl-4 *hydroxy*-2 γ *butyrolactone* (V). — En utilisant le même mode opératoire que pour (IV) nous faisons réagir l'acide glyoxylique avec le styrolène et nous obtenons avec un rendement de 70 %, la lactone (V) (F 119°,5).

$C_{10}H_{10}O_3$ (178,18) : calculé %, C 67,40; H 5,66; trouvé %, C 67,40; H 5,75.

L'étude détaillée des spectres de R. M. N. des α-hydroxy γ-lactones préparées par cette méthode fera l'objet d'une publication ultérieure.

Conclusion. — L'utilisation de l'acide glyoxylique dans la réaction permet d'atteindre la préparation α-hydroxy γ-lactones, ce qui en constitue une synthèse originale. Cette étude est continuée dans le but d'obtenir des lactones α-éthyléniques et des α-cétolactones.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) E. Arundale et L. A. Mikeska, *Chem. Rev.*, 51, 1952, p. 505.
(2) *The Prins Reaction*, Massachusetts Institute of Technology, Seminar in Organic Chem., 1958, p. 451.
(3) C. C. Price, *Reaction at Carbon-Carbon Double Bonds*, Interscience Inc., New-York, 1946, p. 44.
(4) E. E. Smissman et R. A. Mode, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3447.
(5) T. W. Evans et K. R. Edlung, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1936, p. 1186.
(6) D. L. Cottle, B. M. Vanderbilt et B. I. Smith, U. S. Pat., n° 2.721.222, 1955.
(7) M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2722.

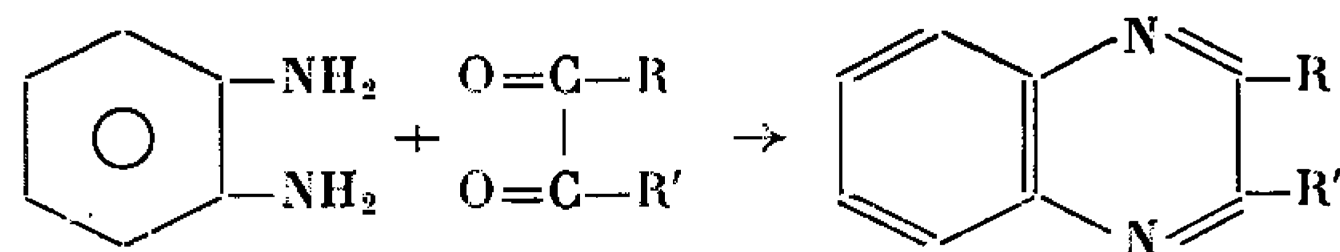
(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e
et Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés hétérocycliques à noyaux pyrazines.* Note (*) de M. **Joseph Wiemann**, Mlle **Nicole Vinot** et M. **Jean Pinson**, transmise par M. Georges Champetier.

Les α-dicétones à caractère aromatique se condensent facilement avec l'o-phénylènediamine pour donner des quinoxalines substituées en 2.3. Avec le chlorhydrate d'aminouracile la réaction est beaucoup plus difficile et semble très influencée par la nature des substituants; elle conduit à des dihydroxy-2.4 ptéridines substituées en 6.7.

Les α-dicétones, non symétriques, possédant un caractère aromatique sont facilement accessibles par oxydation des benzoïnes correspondantes, soit par le mélange sulfate de cuivre pyridine ([1]), soit par l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 ([2]). Ces cétones donnent les réactions classiques de condensation avec les o-diamines cycliques, ce qui permet la synthèse de composés hétérocycliques condensés possédant un noyau pyrazine.

1. Condensation des α-dicétones avec l'o-phénylènediamine. — En portant 3 h au reflux des quantités équimoléculaires d'o-phénylènediamine et d'α-dicétone, selon la méthode mise au point par Hinsberg ([3]), on obtient, avec de bons rendements, les quinoxalines bisubstituées en 2.3 correspondantes :



Les composés suivants ont été ainsi obtenus :

Phényl-2 (o-méthoxyphényl)-3 quinoxaline ($R=C_6H_5$; $R'=o\text{-}CH_3O—C_6H_4$) (à partir du phényl o-méthoxyphénylglyoxal; Rdt 76 %). Solide jaune; F 91-92°C; analyse : $C_{21}H_{16}N_2O$, calculé %, C 80,75; H 5,16; N 8,97; trouvé %, C 81,15; H 5,45; N 8,65; spectre ultraviolet (dans l'hexane) : λ_{max} 241 mμ; ε = 43 500; λ_{max} 335 mμ; ε = 12 600; spectre infrarouge ($CHCl_3$), $\nu(OCH_3)$ = 1250 cm^{-1}.

Phényl-2 (p-méthoxyphényl)-3 quinoxaline ($R=C_6H_5$; $R'=o\text{-}CH_3O—C_6H_4$) (à partir du phényl p-méthoxyphénylglyoxal; Rdt 76 %). Solide jaune pâle; F 106-107°C; analyse : $C_{21}H_{16}N_2O$, calculé %, C 80,75; H 5,16; N 8,97; trouvé %, C 80,81; H 5,15; N 8,57; spectre ultraviolet (dans l'hexane) : λ_{max} 244 mμ; ε = 41 400; λ_{max} 355 mμ, ε = 12 700; spectre infrarouge, $\nu(OCH_3)$ = 1250 cm^{-1}.

Phényl-2 (diméthoxy-3'.4' phényl)-3 quinoxaline ($R = C_6H_5$;

(3) CH_3O
|
$R' =$ (4) $CH_3O—C_6H_4$ (obtenue à partir du phényl diméthoxy-3.4 phényl-

glyoxal; Rdt 58 %). C'est un solide jaune F 91-93°C; analyse : $C_{22}H_{18}N_2O$, calculé %, C 77,17; H 5,30; N 8,18; trouvé %, C 76,72; H 5,69; N 8,21; spectre ultraviolet (dans l'hexane) : λ_{max} 227 mμ; ε = 25 800; spectre infrarouge, ν(OCH_3) = 1250 cm^{-1}.

Éthyl-2 (p-méthoxyphényl)-3 quinoxaline ($R = C_2H_5$; $R' = p$-CH_3O—C_6H_4). Ce composé est obtenu par condensation de l'*o*-phénylènediamine avec l'éthyl *p*-méthoxyphénylglyoxal avec un rendement de 98 %. La dicétone a été elle-même préparée par la méthode décrite par Emmons et coll. ([4]). C'est un liquide jaune; $\acute{E}_{0,2}$ 120-123°; n_D^{20} 1,548; analyse : $C_{11}H_{12}O_3$, calculé %, C 68,73; H 6,29; trouvé %, C 68,18; H 6,29. Dioxime F 207-208°C; analyse : $C_{11}H_{14}N_2O_3$, calculé %, C 59,45; H 6,35; N 12,60; trouvé %, C 59,53; H 6,99; N 12,21. La quinoxaline correspondante est un solide blanc F 87-89°C; analyse : $C_{17}H_{16}N_2O$, calculé %, C 77,25; H 6,05; N 10,60; trouvé %, C 76,75; H 6,03; N 10,32; spectre ultraviolet (dans l'hexane) : λ_{max} 240 mμ, ε = 43 200; λ_{max} 275 mμ, ε = 27 900; λ_{max} 322 mμ, ε = 12 800; spectre infrarouge, ν(OCH_3) = 1250 cm^{-1}.

(p-diméthylaminophényl)-2 furyl-3 quinoxaline [$R = p$-$(CH_3)_2N$—C_6H_4; $R' = C_4H_3O$] (à partir du *p*-diméthylaminophénylfurylglyoxal; Rdt 83 %). Solide jaune foncé; F 193-194°C; analyse : $C_{20}H_{17}N_3O$, calculé %, C 76,16; H 5,43; N 13,33; trouvé %, C 75,86; H 5,68; N 13,55; spectre ultraviolet (dans $CHCl_3$); λ_{max} 310 mμ, ε = 19 000; spectre infrarouge ($CHCl_3$), ν[$N(CH_3)_2$] = 1350 cm^{-1}.

Phényl-2 (p-diméthylaminophényl)-3 quinoxaline [$R = C_6H_5$; $R' = p$-$(CH_3)_2N$—C_6H_4]. Préparée à partir du phényl *p*-diméthylaminophénylglyoxal avec un rendement de 85 %. Solide jaune F 135-136°C;

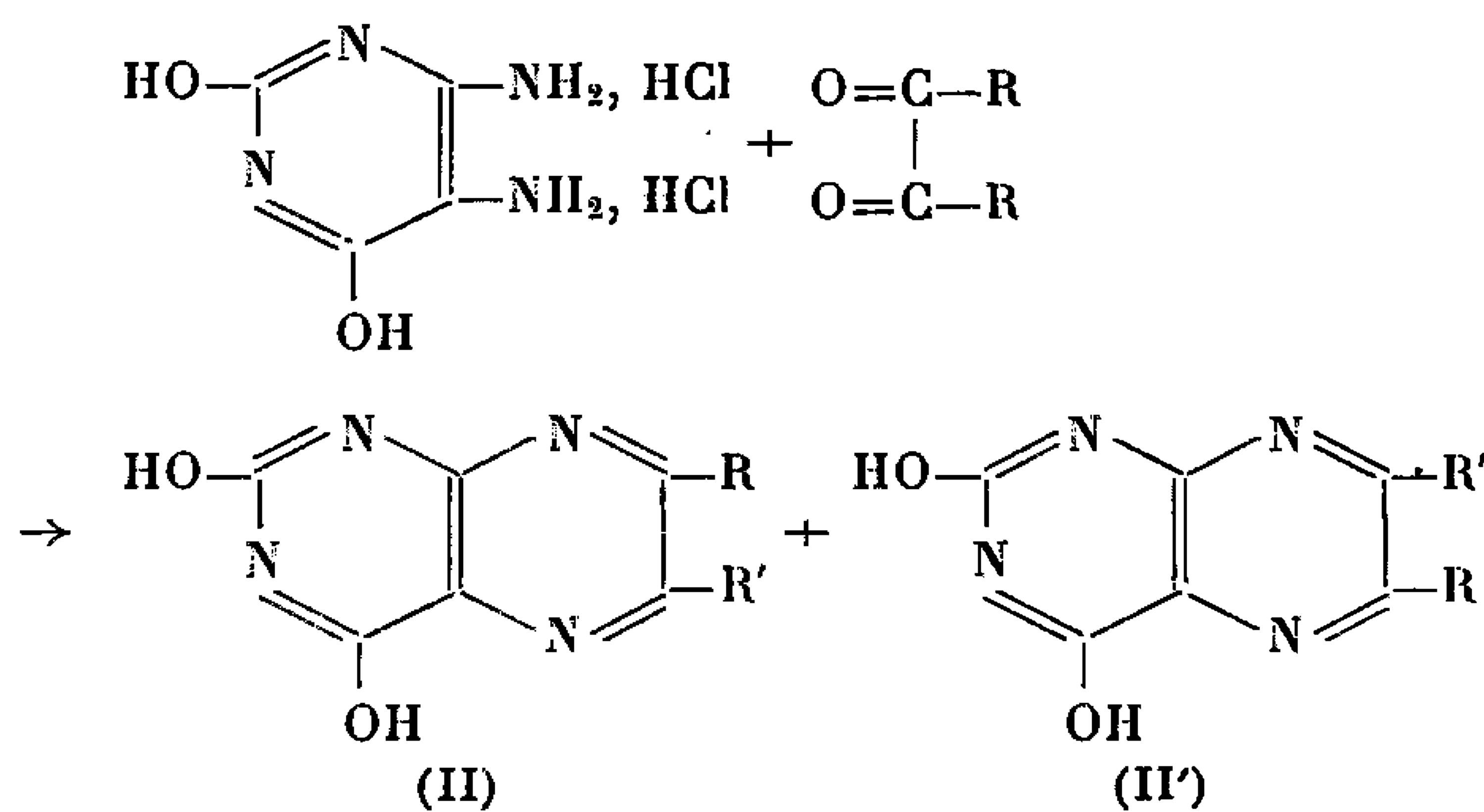
TABLEAU I.

	δ (OCH_3) (p. p. m).	δ (CH_3) (p. p. m).	δ (CH_2) (p. p. m.).	δ [$(CH_3)_2N$] (p. p. m.).	δ (furyl) (p. p. m.).
$R = C_6H_5$—; $R' = CO$—CH_3O—C_6H_4—	3,31 (3H)	–	–	–	–
$R = C_6H_5$—; $R' = p$—CH_3O—C_6H_4—	3,69 (3H)	–	–	–	–
$R = C_6H_5$—; $R' = $ (3) CH_3O, (4) CH_3O >C_6H_3—	3,78 (3H)	–	–	–	–
$R = C_2H_5$; $R' = p$—CH_3O—C_6H_4—	3,75 (3H)	1,30 (3H) J = 8 Hz	3 (2H) J = 8 Hz	–	–
$R = p$—$(CH_3)_2$—N—C_6H_4—; $R' = $ furyl—	–	–	–	2,95 (6H)	6,65 (1H); 6,80 (1H); 7,40 (1H)
$R = C_6H_5$—; $R' = p$—$(CH_3)_2$—N—C_6H_4—	–	–	–	2,90 (6H)	–

analyse : $C_{22}H_{19}N_3$, calculé %, C 81,20; H 5,89; N 12,95; trouvé %, C 81,40; H 6,23; N 12,96; spectre ultraviolet (dans $CHCl_3$) : λ_{max} 309 mμ; ε = 18 300; spectre infrarouge ($CHCl_3$), $\nu[N(CH_3)_2]$ 1350 cm^{-1}.

La structure de ces composés a été confirmée par les spectres R. M. N. pris dans le deutérochloroforme et dont les caractéristiques principales sont résumées dans le tableau I.

2. Condensation des α-dicétones avec le chlorhydrate d'aminouracile. — L'action du chlorhydrate d'aminouracile sur les α-dicétones donne des dihydro-2.4 ptéridines substituées en 6.7 [5]. Cette condensation, effectuée à partir de dicétones non symétriques, peut conduire à un mélange de deux isomères (II) et (II') :



Ces deux isomères sont pratiquement inséparables par les méthodes classiques du fait de l'insolubilité des composés obtenus dans les solvants usuels. Cette réaction semble très influencée par la nature des substituants des radicaux R et R' de la dicétone; nous n'avons pas obtenu de formation de ptéridine dans le cas de dicétones à noyaux benzéniques portant des groupements à effet inducteur positif en ortho ou en para. Les composés suivant sont obtenus :

Dihydro-2.4 éthyl-6 (ou 7) furyl-7 (ou 6) ptéridine ($R = C_2H_5$, $R' = C_4H_3O$) préparée par action du chlorhydrate d'aminouracile sur l'éthylfurylglyoxal, en milieu hydroalcoolique à froid Rdt 16 %. C'est un solide jaune; F 268-270°C (décomposition); analyse : $C_{12}H_{10}N_4O_3$, calculé %, C 55,81; H 3,90; N 21,70; trouvé %, C 55,62; H 4,60; N 21,81; présente une fluorescence verte dans la soude à 10 %.

Dihydro-2.4 phényl-6 (ou 7) furyl-7 (ou 6) ptéridine ($R=C_6H_5$; $R'=C_4H_3O$) obtenue par condensation du chlorhydrate d'aminouracile avec le phénylfurylglyoxal, en solution hydroalcoolique, à froid; avec un rendement de 48 %. Solide jaune orangé F 336-337°C (décomposition); analyse : $C_{16}H_{10}N_4O_3$, calculé %, C 62,74; H 3,29; N 18,29; trouvé %, C 62,27; H 3,86; N 18,36; présente une fluorescence verte dans la soude à 10 %.

Dihydro-2.4 phényl-6 (ou 7) éthyl-7 (ou 6) ptéridine ($R = C_6H_5$; $R' = C_2H_5$). Elle est préparée par action du chlorhydrate d'aminouracile sur le phényléthylglyoxal dans l'alcool à 50 %, en présence d'ammoniaque, à 90°C;. Rdt 49 %. Solide jaune F 264-266°C (décomposition); analyse : $C_{14}H_{12}N_4O_2$, calculé %, C 62,68; H 4,51; N 20,89; trouvé %, C 61,93; H 5,06; N 20,78; présente une fluorescence bleue dans la soude à 1 %. Ce composé se méthyle facilement sur l'azote selon la méthode décrite par Angier ([6]) et donne la diméthyl-1.3 phényl-6 (ou 7) éthyl-7 (ou 6) ptéridone-2.4 (Rdt 34 %) qui est un solide blanc, facilement soluble dans les solvants organiques usuels; F 161-162°C; analyse : $C_{16}H_{16}N_4O_2$, calculé %, C 64,85; H 5,44; N 18,91; trouvé %, C 64,41; H 5,62; N 18,90. Le spectre de R. M. N. pris dans le deutérochloroforme présente les caractéristiques suivantes : un ensemble de trois pics correspondant au CH_3 du groupement éthyl centré à $1,30.10^{-6}$; un ensemble de quatre pics à $3,00.10^{-6}$ correspondant au CH_2 du groupement éthyl, ces deux groupements ont un couplage J = 7 Hz. On trouve ensuite deux pics à 3,50 et $3,75.10^{-6}$ qui correspondent aux deux CH_3 liés à l'azote et un ensemble entre 7,22 et $7,65.10^{-6}$ qui représente le noyau phényl.

(*) Séance du 17 août 1966.

([1]) *Org. Synth. Coll.*, 1, p. 87.
([2]) W. Rigby, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 793.
([3]) O. Hinsberg, *Ann. Chem.*, 237, 1887, p. 327.
([4]) W. D. Emmons et J. P. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4415.
([5]) O. Isay, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 39, 1906, p. 261.
([6]) R. B. Angier, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1398.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Un nouveau point triple dans le diagramme de phase du soufre* (1). Note (*) de Mlle CHRISTIANE SUSSE et M. RAYMOND ÉPAIN, présentée par M. René Lucas.

On a poursuivi la détermination de la courbe de fusion du soufre jusqu'à 100 kbars (kb) et découvert un point triple à $p \simeq 94$ kb et $T \simeq 666$°C. On examine l'incidence des résultats sur l'interprétation de certaines données obtenues sur le soufre soumis à une onde de choc.

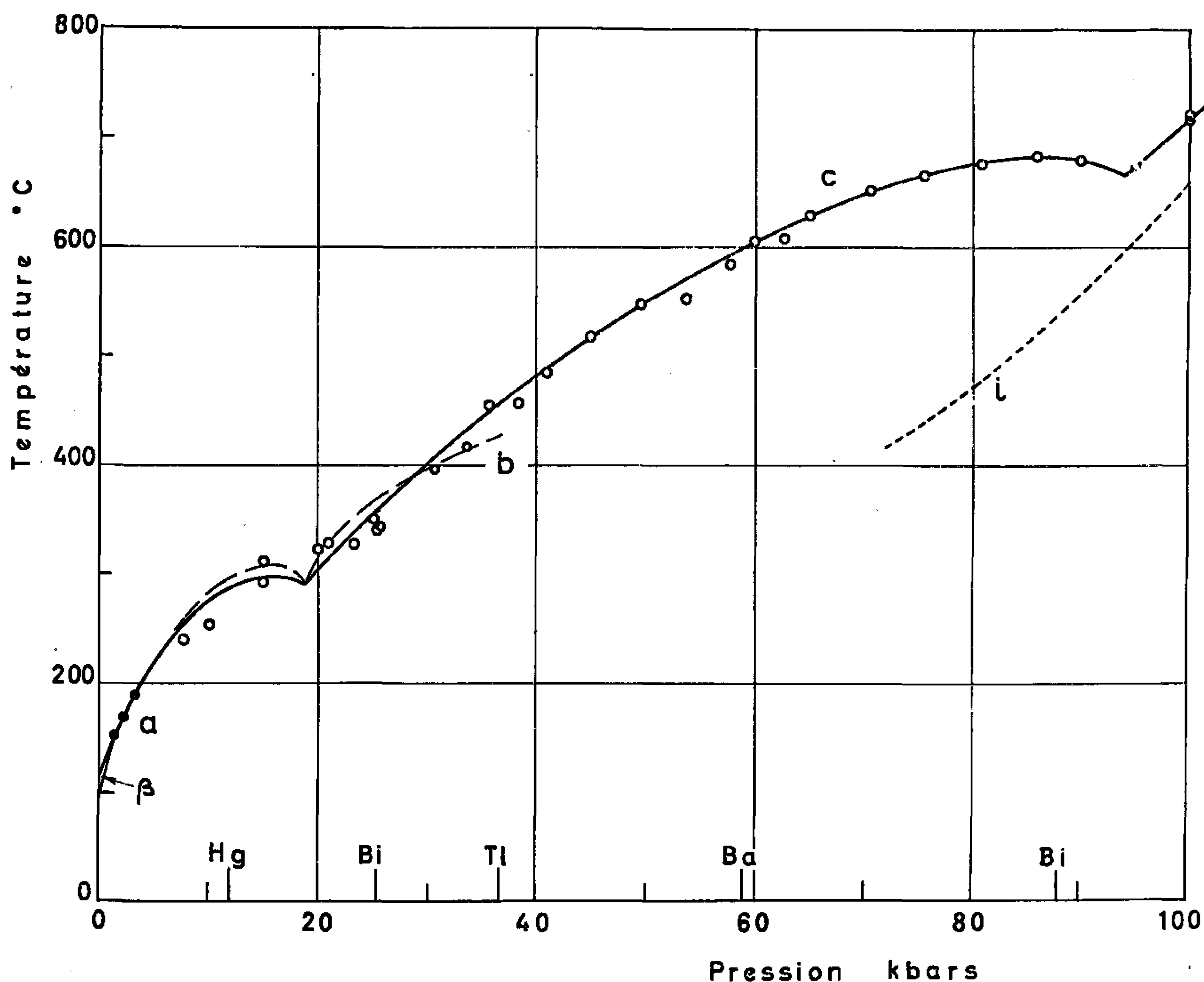
Dans un précédent travail nous avions déterminé la courbe de fusion du soufre sous pression entre 20 et 60 kb et prévu l'existence d'un point triple solide-solide-liquide au-dessous de 25 kb (2). Cette prévision s'est trouvée confirmée par des travaux ultérieurs effectués à la fois par d'autres auteurs dans l'intervalle 0-36 kb (3) et par nous-mêmes entre 8 et 90 kb (4). Ces derniers travaux ayant mis en évidence un maximum de la courbe de fusion au voisinage de 86 kb et 680°C, il était intéressant de poursuivre les mesures à des pressions supérieures à 90 kb afin de déterminer si la température de fusion du soufre continue à décroître dans cette région.

Les nouvelles mesures ont été faites dans un appareil à pistons profilés du type « belt » étalonné à température ordinaire par l'observation des transformations du bismuth (25,4 et 88 kb), du thallium (36,7 kb) et du baryum (59 kb). Sous réserve d'un changement dans l'appréciation de la pression de la transformation haute du bismuth (88 kb), nous estimons la précision des mesures à $\pm$ 1,5 kb. La température de fusion de l'échantillon a été déterminée par analyse thermique simple à l'aide de thermocouples Pt/Pt 10 % Rh. La disposition interne des cellules de compression était analogue à celle des travaux précédents [(2), (4)]. On a préparé les échantillons de la même façon que précédemment à partir d'un produit d'origine identique d'une pureté de 99,999 %. Aucune correction n'a été apportée à la température pour tenir compte de l'effet de la pression sur les thermocouples.

Les résultats montrent l'existence d'un second point triple sur la courbe de fusion du soufre à environ 94 kb et 666°C (*voir* figure ci-contre). L'analyse des enregistrements de température n'ayant révélé aucun événement thermique précédant la fusion au voisinage du point triple, il est probable que la chaleur latente de la transformation solide-solide aboutissant à ce point est faible et donc que la pente de la frontière d'équilibre correspondante est très grande. Par ailleurs, la similitude des signaux de fusion

à des pressions situées de part et d'autre du point triple indique que les chaleurs de fusion des deux formes de soufre solide sont probablement peu différentes.

La découverte d'un point triple à $p \simeq 94$ kb remet en question certaines hypothèses concernant le comportement du soufre soumis à une onde de choc. L'augmentation rapide de la conductibilité électrique de cet élément à partir d'une certaine intensité de choc a en effet été reliée par Berger et coll. [(5), (6)] à une discontinuité de l'adiabatique dynamique du soufre qui se situerait dans l'intervalle 67-107 kb. Ces auteurs, ayant



Variation de la température de fusion du soufre en fonction de la pression.
a, Tammann [*voir* ref. (1)]; *b*, Paukov et coll. (3); *c*, présent travail; *i*, *voir* texte.

par ailleurs calculé la relation existant entre la pression et la température dans les conditions du choc (courbe *i*) ont émis l'hypothèse que la discontinuité était due à la fusion.

Il semble à première vue que la courbe de fusion expérimentale du soufre infirme l'hypothèse de Berger et coll. puisqu'il est probable qu'elle ne recoupe pas la courbe *i* dans l'intervalle 67-107 kb. Cependant, en raison des approximations faites dans le calcul des températures atteintes au cours du choc, il est possible que le désaccord ne soit qu'apparent.

Par ailleurs, il a été démontré ([7]) que le soufre liquide se comporte comme un semi-conducteur intrinsèque et que la conductibilité électrique importante de cet élément soumis à certaines conditions de choc peut facilement s'expliquer par un simple effet de température en supposant le soufre à l'état liquide.

L'existence du point triple à $p \simeq 94$ kb oblige néanmoins à considérer la possibilité que la discontinuité de l'adiabatique dynamique soit due à la transformation de phase solide-solide existant au voisinage de cette pression. Dans ce cas, le soufre passerait au cours de la transformation à un état ayant les propriétés d'un solide semi-conducteur.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

([1]) Travail de recherche fondamentale effectué sous contrat du Commissariat à l'Énergie atomique.

([2]) C. Susse, R. Epain et B. Vodar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4513.

([3]) E. Paukov, E. Tonkov et D. Mirinski, *Dokl. Acad. Nauk S. S. S. R.*, 164, n° 3, 1965, p. 588.

([4]) C. Susse, R. Epain et B. Vodar, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

([5]) J. Berger, S. Joigneau et G. Bottet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4331.

([6]) J. Berger, S. Joigneau et C. Fauquignon, *Comportement du soufre sous l'action d'une onde de choc* (*Colloque international du C. N. R. S. sur les ondes de détonation*, 23 août-2 septembre 1961, Gif-sur-Yvette, Essonne, France).

([7]) U. I. Berg, *Arkiv Fysik*, 25, 1964, p. 111.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation de quelques acides arsoniques en solvants mixtes : eau-méthanol.* Note (*) de Mlle **Noëlle Gueguen** et M. **Jean Juillard**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes de dissociation de quelques acides benzène-arsoniques ont été déterminées par une méthode potentiométrique en solvants mixtes eau-méthanol pour des teneurs en méthanol de 20, 40, 60 et 80 % en poids. La dissociation de ces acides varie lors d'un changement de milieu de façon analogue à celle des acides carboxyliques.

La méthode utilisée pour cette étude est le titrage potentiométrique d'une solution d'acide dans le solvant considéré par une solution de potasse dans le même solvant. Le pH est mesuré à l'aide du couple : électrode de verre, électrode au calomel, référence étant faite à des tampons dont le pH en solvants mixtes eau-méthanol a été déterminé par Bates ([1]) ou de Ligny ([2]). Le pH ainsi obtenu est lié à un état standard défini dans le milieu considéré. Les pK correspondant aux deux constantes acides peuvent être déduits directement des valeurs $pH_{1/2}$ et $pH_{3/2}$, l'écart entre ces valeurs de pH étant toujours important, par les formules

$$pK_1 = pH_{1/2} - \log \gamma_{AH^-}$$

et

$$pK_2 = pH_{3/2} - \log\left(\frac{\gamma_{A^{=}}}{\gamma_{AH^-}}\right).$$

Les facteurs d'activité γ sont ici calculés par la loi limite de Debye-Hückel.

Méthode et technique expérimentale ont été décrites précédemment [([3]), ([4])]. Les constantes obtenues sont reliées à une échelle de concentration molale. Elles sont groupées dans le tableau I. La précision attribuée à ces mesures est, sauf indication contraire, de 0,02 unité pK. La dispersion des résultats pour un même acide dans un même solvant est rarement supérieure à cet écart.

TABLEAU I.

pK_1 *et* pK_2 *des acides étudiés à* 25°C.

Acides.		0.	20 %.	40 %.	60 %.	80 %.
benzène-arsonique	pK_1	3,62	3,99	4,44	4,92	5,58
	pK_2	8,66	9,03	9,58	10,19	11,03
paranitrobenzène-arsonique	pK_1	3,03	3,32	3,74	4,22	4,86
	pK_2	7,83	8,15	8,71	9,2	10,1
orthonitrobenzène-arsonique	pK_1	3,51	3,85	4,28	4,76	5,43
	pK_2	8,55	8,90	9,48	10,02	10,83
parachlorobenzène-arsonique	pK_1	3,48	3,79	4,21	4,69	5,34
	pK_2	8,36	8,73	9,30	9,75	10,73
parahydroxybenzène-arsonique :	pK_1	3,88	4,23	4,71	5,22	5,93
4-chloro 3-nitrobenzène-arsonique	pK_1	–	3,10	3,49	3,94	4,50
	pK_2	7,62	7,99	8,52	9,20	9,84
4-hydroxy 3-nitrobenzène-arsonique :	pK_1	3,12	3,37	3,82	4,34	4,94

Les résultats correspondant aux mesures effectuées dans l'eau sont voisins des valeurs de pK proposées par d'autres auteurs comme le montre le tableau II.

TABLEAU II.

Comparaison de nos résultats à ceux d'autres auteurs.

Acides.	Nos valeurs.	Littérature.
Benzène-arsonique	3,62	3,59 (5)-3,58 (6)
Paranitrobenzène-arsonique	3,03	2,90 (5)-3,07 (6)-3,04 (7)
Parahydroxybenzène-arsonique	3,88	3,89 (5)
Parachlorobenzène-arsonique	3,48	3,33 (5)-3,50 (7)

Si l'on porte les pK_1 de ces acides en fonction de la fraction molaire en méthanol on obtient des droites. Ce caractère linéaire de la variation du pK_A avec la fraction molaire en méthanol a déjà été souligné pour les acides carboxyliques [3] et les phénols [8]. Les pentes des droites obtenues ici sont du même ordre de grandeur que celles des droites représentatives des acides carboxyliques. Le pK croît régulièrement avec la teneur en méthanol de façon sensiblement identique pour tous les acides étudiés, compte tenu de l'effet de substituant.

Cet effet des substituants sur l'acidité de l'acide benzène-arsonique est comparable à l'effet des mêmes substituants sur l'acidité de l'acide benzoïque : Ainsi pour les substituants situés en méta et en para on obtient, pour chacun des solvants étudiés une représentation linéaire en portant $pK = \rho\sigma$ où σ est la constante de substituant de Hammet.

La grandeur de la constante de réaction ρ augmente avec la teneur en méthanol, comme l'a déjà observé P. Seguela [9] pour les acides cinnamiques substitués en solvants mixtes eau-méthanol.

(*) Séance du 8 août 1966.

(1) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.
(2) C. L. DE LIGNY, P. F. LUYKX, M. REBACH et A. A. WIENECKE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 699 et 713.
(3) J. JUILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3069.
(4) J. JUILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1727.
(5) D. PRESSMAN et D. H. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 540.
(6) B. BREYER, *Ber.*, 71, 1938, p. 163.
(7) H. ERLENMEYER et A. WILLI, *Helv. Chim. Acta*, 18, 1935, p. 733.
(8) J. JUILLARD et O. MATHÉ, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 5.
(9) P. SEGUELA, *Thèse I. D.*, Clermont-Ferrand, 1962.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation de l'ortho- et de la paratoluidine en solvants mixtes eau-acétone.* Note (*) de M. **François Aufauvre** et Mlle **Anne Comte**, présentée par M. Paul Pascal.

L'ignorance de valeurs précises du pH de solutions tampons en solvants mixtes eau-acétone, nous entraîne à envisager l'emploi d'une méthode potentiométrique adaptée, qui conduit à des valeurs suffisamment précises de pK_a au moins jusqu'à 80 % en poids d'acétone.

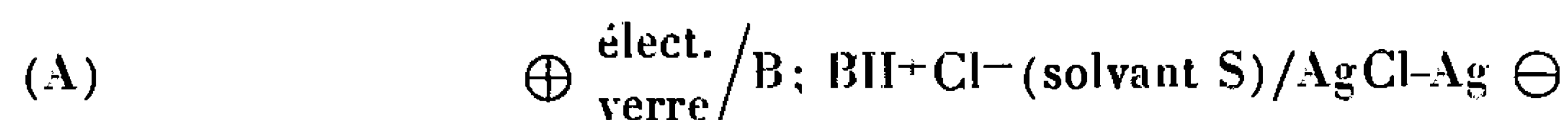
Si l'on admet, à la suite de J. P. Morel, P. Seguela et J. C. Pariaud [(1), (2)], que le potentiel normal E_v^0 d'une électrode de verre est indépendant du milieu, il est possible de le déterminer en solution aqueuse à l'aide de la pile constituée par l'électrode de verre à étalonner et une électrode Ag-AgCl, plongeant dans une solution 0,01 m d'acide chlorhydrique. Soit E la force électromotrice de cette pile, la valeur E_v^0 est alors déduite de la formule :

$$E_v^0 = 464 + E$$

464 étant la valeur en millivolts de la force électromotrice de la même pile dans laquelle on aurait substitué à l'électrode de verre, une électrode à hydrogène. Elle est calculée d'après les données de Harned (3).

Le potentiel normal de l'électrode Ag-AgCl dans les mélanges eau-acétone a déjà été étudié par un certain nombre d'auteurs, dont J. P. Morel (2). La détermination de E_v^0 comme indiqué ci-dessus et la connaissance de $E^0_{Ag-AgCl}$ permet l'étalonnage de la pile utilisée pour la détermination des pK_a des acides cationiques BH^+, de la façon suivante :

Soit la pile A, constituée par les mêmes électrodes que précédemment plongeant dans une solution de la base et de son chlorhydrate, dans le solvant S qui contient un pourcentage en poids x, d'acétone,



(A) $\oplus$ élect. verre / B; BH^+Cl^- (solvant S)/AgCl-Ag $\ominus$

Sa force électromotrice est

$$\text{(I)} \qquad E(A) = E^0 + k \log a_{H^+} a_{Cl^-},$$

où

$$E^0 = E^0 - E^0_{Ag-AgCl} \qquad \text{et} \qquad k = 0{,}0591 \quad (\text{à } 25^\circ C).$$

Si l'on introduit la définition du pK_a dans la formule (I) et si l'on remplace, d'autre part, les activités par le produit de la concentration par le facteur d'activité, tous deux exprimés dans l'échelle molaire, on obtient la formule (II) (le facteur d'activité molaire des molécules neutres est approximativement égal à l'unité)

$$\text{(II)} \qquad E(A) = E^0 + k\left(\log\frac{[BH^+]}{[B]} + \log y_{BH^+} - pK_a + \log[Cl^-] + \log y_{Cl^-}\right),$$

où [ ] désigne les concentrations.

Introduisons maintenant les concentrations analytiques c_s et c_b respectivement du chlorhydrate et de la base.

On a vérifié qu'on pouvait négliger les réactions d'associations bases-cations ([4]), et l'on étudie d'autre part des solutions équimolaires en sel et en base, dans ces conditions on peut écrire l'équation (III), dans tous les cas où l'on peut admettre que le chlorhydrate est totalement dissocié

$$\text{(III)} \qquad E(A) = E^0 - k\,pK_a + k \log c_s + 2k \log y_{\pm}.$$

Les coefficients d'activité sont calculés par la loi de Debye et Hückel. Posons pour simplifier l'écriture :

$$Y = \frac{E(A) - E^0}{k} \qquad \text{et} \qquad X = \log c_s + 2 \log y_{\pm}.$$

On remarque alors que l'équation (III) est celle d'une droite de la forme

$$\text{(IV)} \qquad Y = X - pK_a.$$

La méthode consiste donc à tracer la courbe représentative des variations de la fonction Y, quand on fait varier la concentration en sel, en gardant le rapport c_b/c_s égal à 1. Quand on tend vers les solutions suffisamment diluées pour qu'on puisse effectivement négliger l'association du chlorhydrate, la courbe tend alors vers une droite de pente 1, dont l'ordonnée à l'origine est égale au pK_a cherché.

Résultats numériques. — La préparation des chlorhydrates a déjà été décrite dans l'article cité en référence ([1]). On trouvera des détails expérimentaux dans le travail cité en référence ([5]). On trouve effectivement, une droite de pente 1, assez bien définie, sauf pour le mélange à 90 % en poids d'acétone, où, compte tenu du domaine de concentration étudié, les résultats ne sont qu'approchés. Dans les mélanges plus riches en eau la précision est de l'ordre de $\pm$ 0,02 unité pK_a.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

pK_a de la para-toluidine et de l'ortho-toluidine dans les mélanges eau-acétone.

% en poids d'acétone...	0 ([3]).	15,6.	30.	60.	80.	90.
Para-toluidine...........	5,02	4,94	4,72	4,32	4,20	4,36
Ortho-toluidine..........	4,40	4,34	4,11	3,73	3,68	3,68

(*) Séance du 8 août 1966.

([1]) J. P. MOREL, P. SEGUELA et J. C. PARIAUD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1326.

([2]) J. P. MOREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1965, p. 3231.

([3]) H. S. HARNED et B. B. OWEN, *The physical chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, 1958.

([4]) F. AUFAUVRE, M. DANTONNET et M. L. DONDON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1965, p. 3566.

([5]) A. COMTE, *Dipôlme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1966.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation radiochimique des mélanges isoprène-méthacrylate de méthyle.* Note (*) de M. **André Hinschberger**, Mlle **Monique Vacherot** et M. **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation radiochimique des mélanges isoprène-méthacrylate de méthyle a été étudiée à 25 et — 16°C. Elle confirme la coexistence d'un mécanisme cationique et d'un mécanisme radicalaire de polymérisation lors de l'irradiation de l'isoprène.

Les résultats de la cinétique de la polymérisation radiochimique de l'isoprène peuvent être expliqués par la coexistence d'un mécanisme de polymérisation radicalaire et d'un mécanisme de polymérisation cationique, la contribution de ce dernier devant croître quand la température diminue [(1) à (5)]. La présente Note apporte la preuve de l'existence des deux mécanismes par la méthode des copolymérisations appliquée au système isoprène-méthacrylate de méthyle (MAM).

On sait que cette méthode a déjà permis d'élucider les mécanismes de la polymérisation radiochimique de nombreux monomères [(6) à (12)]. La superposition de mécanismes de natures différentes est prouvée lorsque la variation de la composition des produits de copolymérisation avec la température est trop importante pour être expliquée par la seule variation des rapports des réactivités des monomères en fonction de la température (13). Quand le comonomère ne participe qu'à l'un des deux mécanismes de polymérisation du monomère étudié, l'interprétation des résultats devient encore plus évidente. Dans le cas de l'isoprène, le choix du MAM dont la polymérisation cationique est inconnue, nous permettait *a priori* de bénéficier de cet avantage.

Technique expérimentale. — Nous avons déterminé la composition des copolymères à partir de la mesure, par chromatographie en phase gazeuse, de la consommation des monomères dans les mélanges irradiés. Pour être précises, les mesures devaient être faites par rapport à un étalon de référence ajouté au mélange réactionnel. Le benzène, à des concentrations de 7 à 10 %, a permis d'obtenir de bons résultats à cause de son inertie et de sa température d'ébullition intermédiaire à celles des monomères. Les mesures ont été faites avec un appareil (Aerograph 1520) équipé d'un catharomètre. La colonne utilisée (2 m de long et 4,5 mm de diamètre intérieur) était remplie de chromosorb P imprégné de 10 % en poids d'oxyde de β-propionitrile. Les mesures ont été réalisées, à 50°C, avec l'hélium comme gaz vecteur et des prises d'échantillon de 10^{-3} ml. Nous avons vérifié que l'aire des pics varie linéairement avec la concentration des constituants du mélange.

Les valeurs du débit de dose d'exposition étaient respectivement 30 r/s^{-1} à 25°C et 21 r/s^{-1} à — 16°C.

Résultats expérimentaux. — L'expérience montre que dans le domaine des taux de conversion inférieurs à 6 % où nous avons opéré, la vitesse de consommation de chacun des monomères peut être considérée comme constante.

Sur les figures 1 et 2 sont portées les vitesses de consommation des monomères en fonction de la composition des mélanges initiaux. A 25°C,

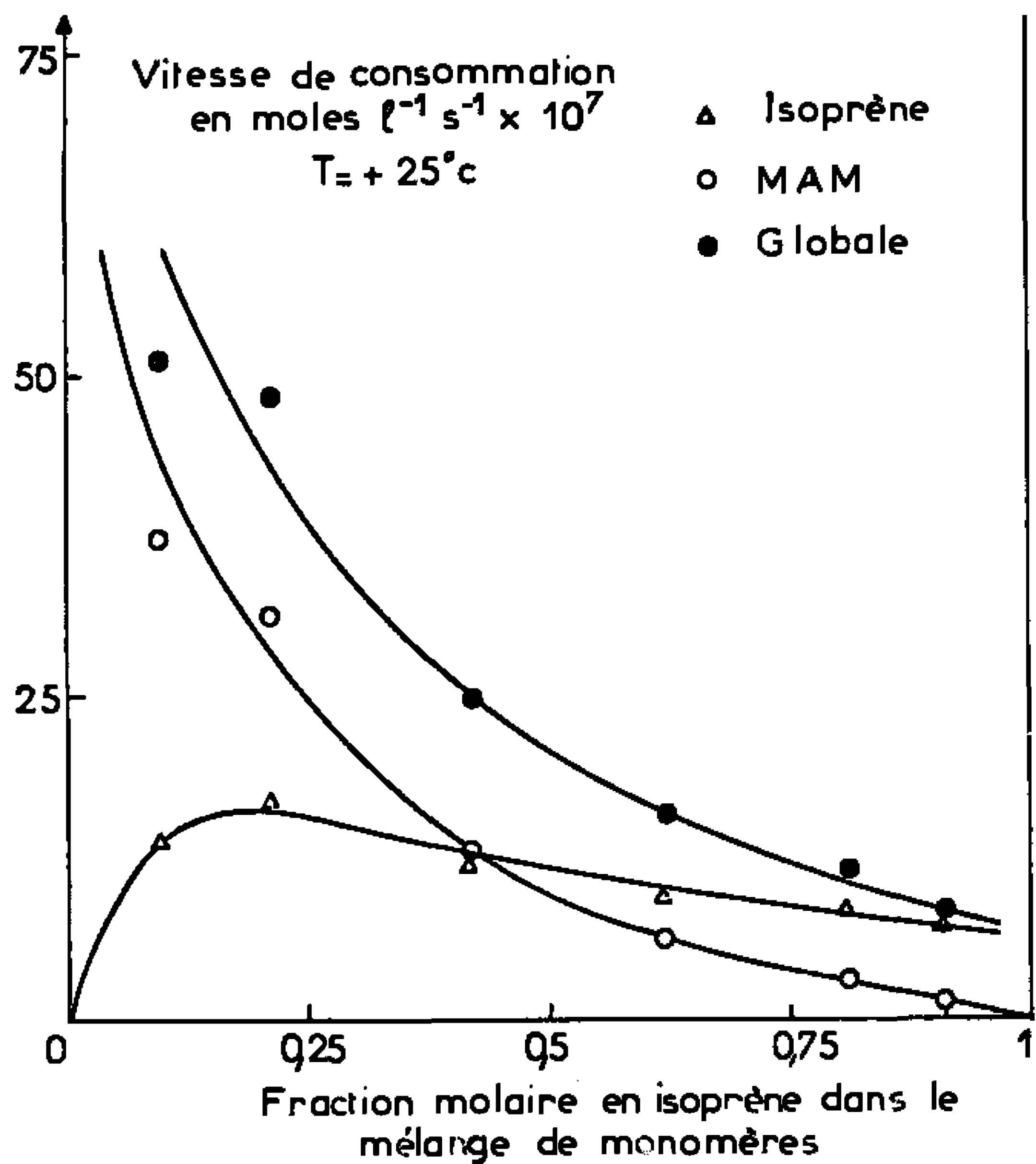


Fig. 1.

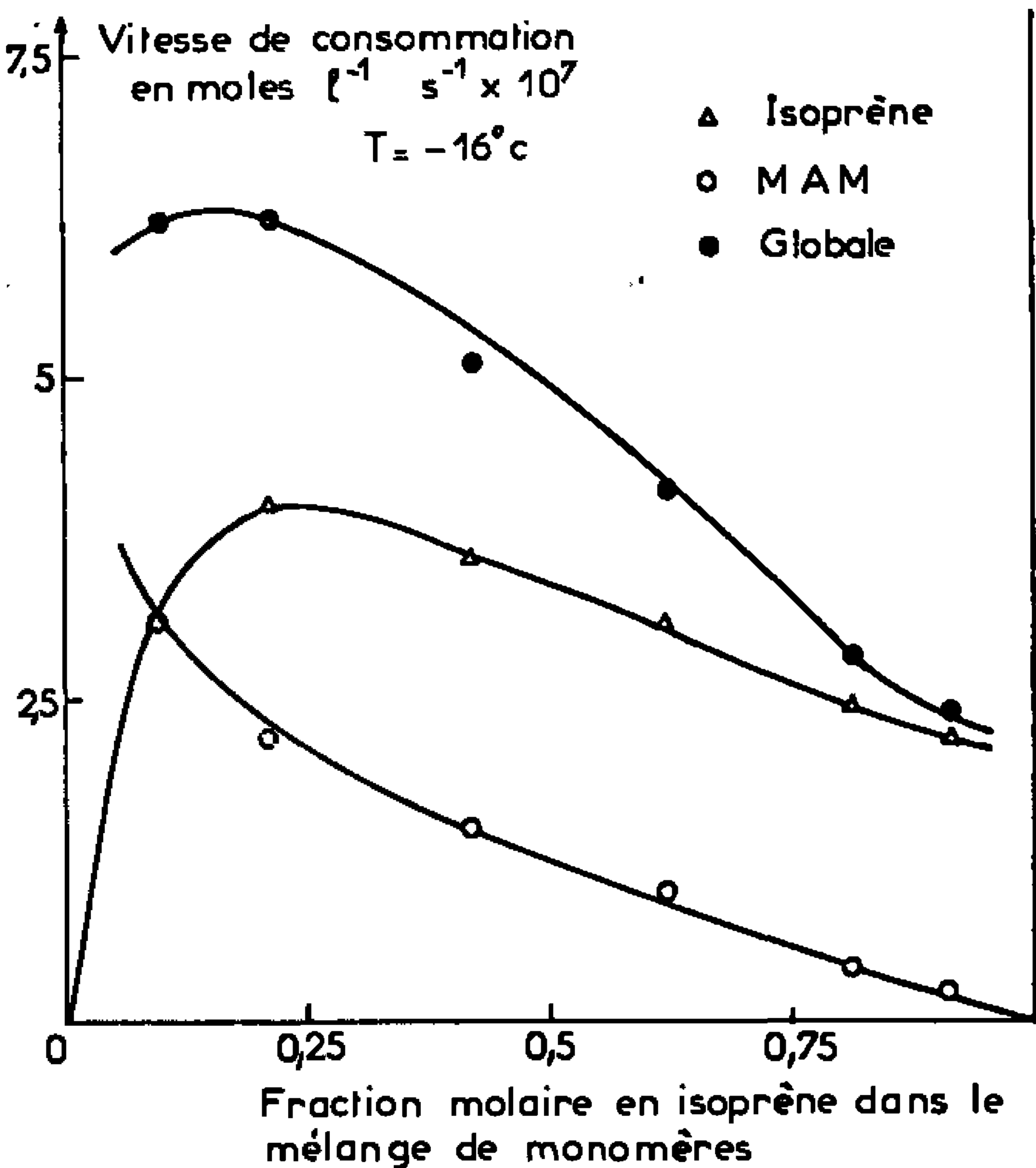


Fig. 2.

de petites quantités d'isoprène réduisent considérablement la vitesse de consommation du MAM et, inversement, de petites quantités de MAM augmentent la vitesse de consommation de l'isoprène. A — 16°C, ces effets sont moindres.

Fraction molaire d'isoprène.

Mélanges irradiés.		Polymères obtenus.	
Nos.	Composition.	à 25°C.	à — 16°C.
1.	0,91	0,84	0,91
2.	0,81	0,74	0,86
3.	0,62	0,60	0,77
4.	0,42	0,48	0,70
5.	0,21	0,34	0,63
6.	0,096	0,27	0,51

La composition des polymères est donnée dans le tableau ci-dessus.

On voit, sur la figure 3, que les résultats relatifs aux deux températures de polymérisation sont très nettement séparés, du fait de l'enrichissement important en isoprène des produits de l'irradiation à — 16°C.

La variation des rapports des réactivités en fonction de la température étant *a priori* trop petite [12] pour expliquer cet enrichissement en isoprène, la coexistence des deux mécanismes admise, par hypothèse, pour interpréter les résultats cinétiques de la polymérisation radiochimique de l'isoprène est ainsi prouvée.

Par ailleurs, la polymérisation du MAM étant impossible par voie cationique, les produits obtenus sont des mélanges de copolymères radicalaires

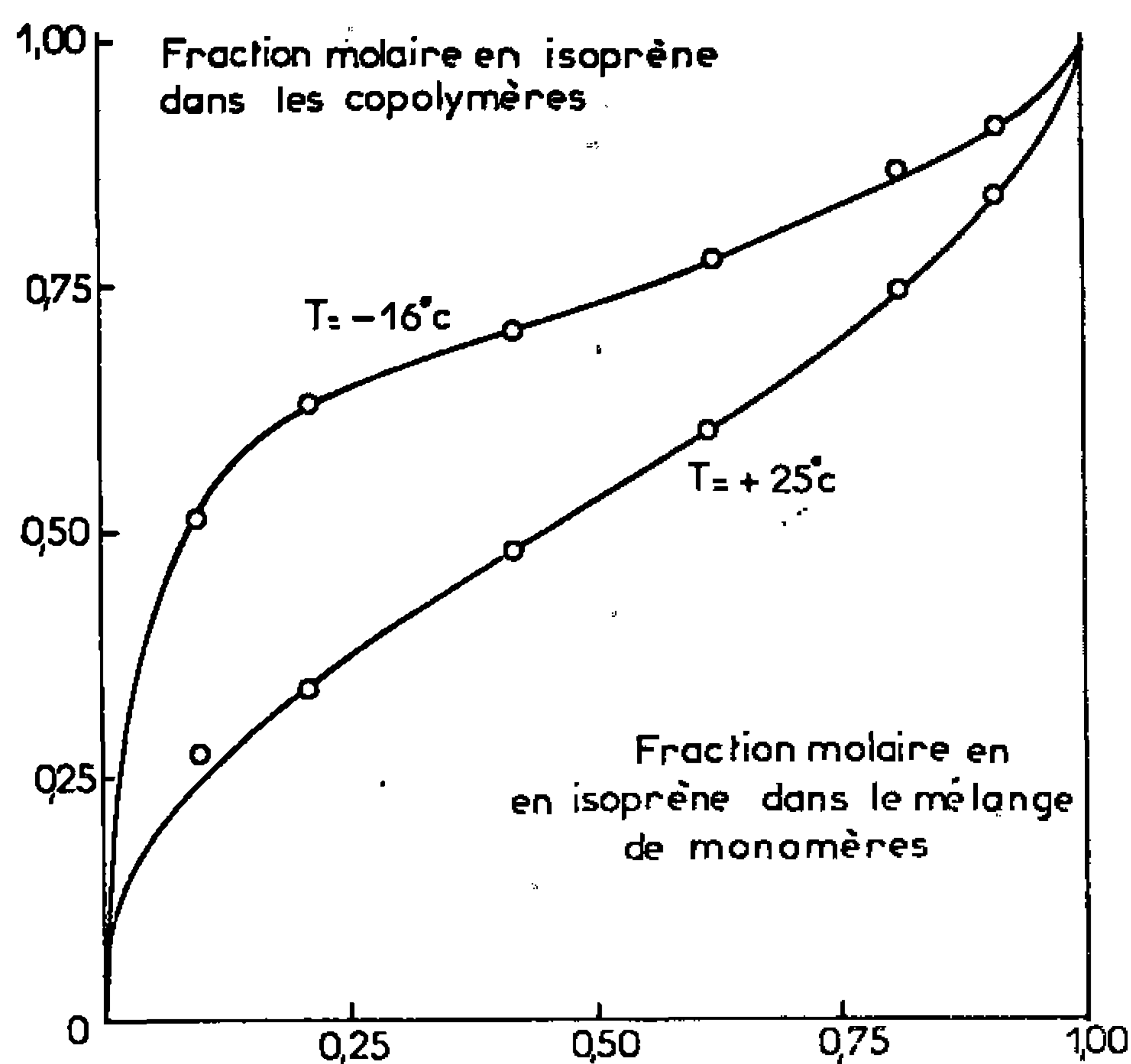


Fig. 3.

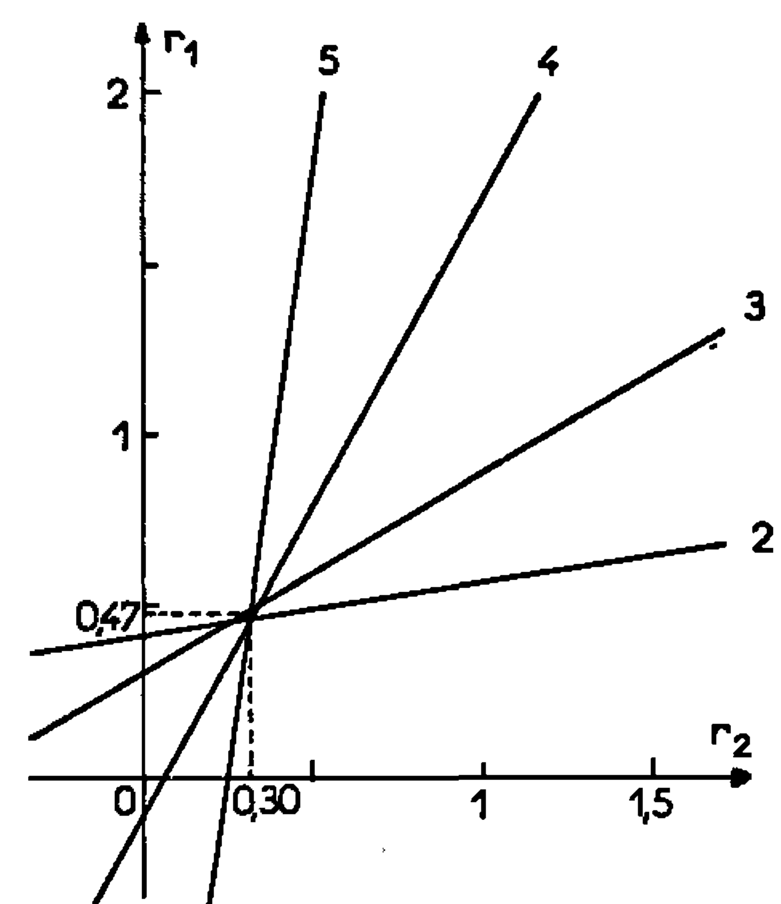


Fig. 4.

et d'homopolymères cationiques de l'isoprène. Étant données les conclusions de notre étude cinétique antérieure de la polymérisation radiochimique de l'isoprène [(2), (3), (4)] et l'accélération de la polymérisation radiochimique de l'isoprène en présence de MAM (*fig.* 1), on peut admettre que la contribution de l'homopolymérisation cationique de l'isoprène devient négligeable à 25°C quand on irradie des mélanges riches en MAM. De ce fait, à partir des compositions des copolymères obtenus à cette température, nous pouvions déterminer les rapports r_1 et r_2 des réactivités radicalaires du couple isoprène-MAM qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été publiés. En utilisant la méthode classique [14] qui consiste à tracer, pour différents mélanges initiaux, les droites d'équation

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right\},$$

nous avons trouvé (*voir fig.* 4) les valeurs :

$$r_1 = \frac{k_{\text{isoprène-isoprène}}}{k_{\text{isoprène-MAM}}} = 0,47 \pm 0,05$$

et

$$r_2 = \frac{k_{\text{MAM-MAM}}}{k_{\text{MAM-isoprène}}} = 0,30 \pm 0,05.$$

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) Y. Tabata, R. Shimozawa et H. Sobue, *Isotopes and Radiation*, 3, 1960, p. 373; *J. Polymer Sc.*, 54, 1961, p. 201.

(2) A. Hinschberger et J. Marchal, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2327.

(3) A. Hinschberger et J. Marchal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966 (*à paraître*.)

(4) A. Hinschberger, *Thèse*, Strasbourg, 1966.

(5) J. Grosmangin, B. Besançon et J. Maurin, 6e *Congrès Mondial du Pétrole*, Francfort-sur-le-Main, 1963.

(6) W. H. Seitzer et A. V. Tobolsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2687.

(7) W. H. Seitzer, R. H. Goeckermann et A. V. Tobolsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 755.

(8) A. P. Sheinker, M. K. Yakouleva, E. V. Kristal'nyi et A. D. Abkin, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 124, 1959, p. 632.

(9) A. D. Abkin, A. P. Sheinker et L. P. Mezhirova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 33, 1959, p. 2636.

(10) A. Chapiro et V. Stannett, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 830.

(11) S. Okamura, T. Manade, T. Higashimura, Y. Oishi et S. Futami, *International Atomic Energy Conference*, Varsovie, 1959, Paper ew/11 B/33 D.

(12) A. Chapiro et A. M. Jendrychowska-Bonamour, *Symposium on Macromolecular Chemistry*, Prague, 1965, Preprint n° 376.

(13) G. Burnett, *Mechanism of Polymer reactions*, Interscience Publisher, 1954.

(14) F. R. Mayo et F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1594.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation anionique en phase homogène amorcée par le biphényle-magnésium.* Note (*) de MM. **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Des solutions de biphényle-magnésium dans l'hexamétapol ont été utilisées pour amorcer la polymérisation du styrolène, de l'α-méthylstyrolène et de la vinyl-2 pyridine. La stabilité des centres actifs a été suivie par spectrographie d'absorption électronique.

Les solutions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'hexamétapol (HMPT) mises au contact de miroirs de métaux alcalino-terreux, donnent des solutions colorées d'ions-radicaux aromatiques [(1), (2)]. L'amorçage de la polymérisation de différents monomères vinyliques par des solutions de biphényle-magnésium dans le HMPT, permet d'obtenir des polymères dont la stabilité des extrémités actives a été étudiée par spectrographie d'absorption électronique.

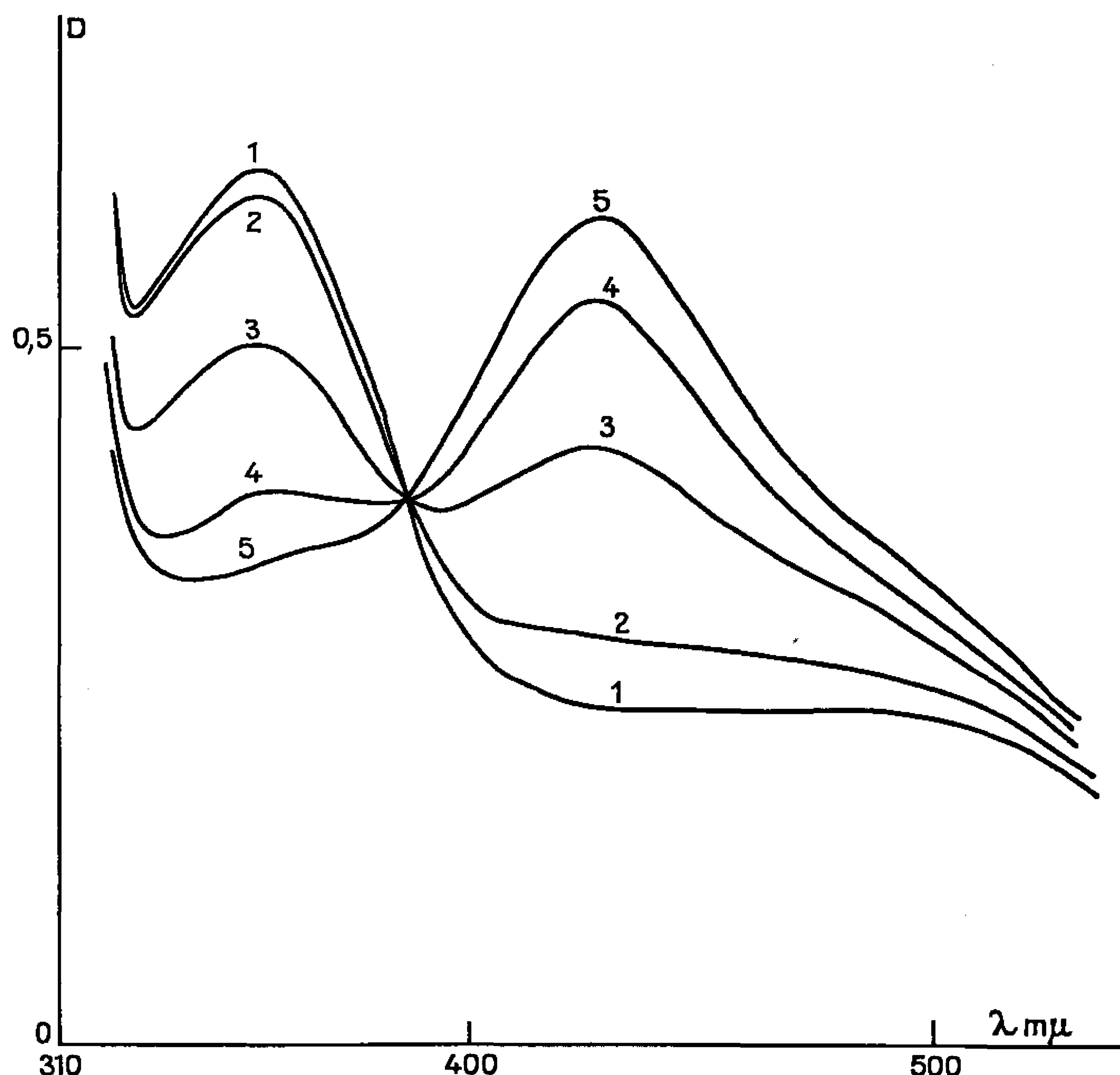
Purification des réactifs. — Nous avons déjà décrit (1) la méthode de purification du HMPT. Les solutions de biphényle-magnésium sont obtenues par condensation, sur une paroi froide recouverte d'un miroir de magnésium, de mélanges HMPT-biphényle provenant de solutions faiblement concentrées en biphényle-magnésium. Le biphényle en excès distille en même temps que le HMPT, et cette technique permet d'obtenir des solutions relativement concentrées de biphényle-magnésium. L'ordre de grandeur de la concentration de ces solutions peut être estimé par spectrographie d'absorption électronique, si l'on admet que le coefficient d'extinction molaire de telles solutions est voisin de celui du biphényle-sodium en solution dans le tétrahydrofuranne.

Le styrolène, distillé à la colonne à bande tournante et ayant subi un premier séchage au contact d'hydrure de calcium, est distillé sur paroi froide, à partir d'une solution de polystyrolènelithium, dans des tubes gradués munis de joints fragiles. Cette méthode de purification en phase homogène (3) permet d'obtenir du styrolène exempt de toute impureté réactive. L'analyse chromatographique en phase vapeur, effectuée sur le monomère purifié, montre que seule subsiste comme impureté une très faible quantité (environ 0,1 %) d'éthylbenzène, qui ne doit pas influer sur les résultats obtenus.

L'α-méthylstyrolène, distillé à la colonne à bande tournante, est séché sous vide sur hydrure de calcium, distillé sur paroi froide recouverte de sodium, et chauffé au reflux jusqu'à ce qu'apparaisse la coloration rouge caractéristique du carbanion du tétramère disodique. L'α-méthylstyrolène est distillé, à partir de cette solution, dans des tubes qui sont ensuite scellés.

Il n'est pas possible d'appliquer la méthode de purification du styrolène à celle de la vinyl-2 pyridine. En effet, l'addition de butyllithium à la vinyl-2 pyridine provoque sa polymérisation immédiate et totale, même à 0°. La purification est donc réalisée par distillations successives sous vide, sur des miroirs de sodium, et le monomère est enfin récupéré dans des tubes gradués scellés.

Méthode de polymérisation. — Toutes les opérations sont réalisées sous vide poussé de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. La solution de biphényle-



Évolution du spectre d'absorption des carbanions de l'α-méthylstyrolène (contre-ion magnésium) en fonction du temps écoulé depuis le début de la réaction d'amorçage.
1, 10 mn; 2, 20 h; 3, 65 h; 4, 140 h; 5, 250 h.

magnésium, filtrée sur verre fritté afin d'éliminer le magnésium éventuellement présent en suspension, est introduite dans un ballon muni d'une cellule parallélépipédique en quartz et sur lequel a été soudé le tube contenant le monomère. La concentration en biphényle-magnésium est évaluée par spectrophotométrie. Le joint fragile du tube contenant le monomère est alors brisé. Les vapeurs du monomère emplissent l'appareil et viennent au contact de la solution de biphényle-magnésium. Le changement de teinte n'est pas toujours très rapide bien que le monomère soit consommé à une vitesse appréciable. Cela tient vraisemblablement à

la valeur élevée de la constante de vitesse de propagation en solution dans l'hexamétapol. Nous avons cependant réussi, dans la majorité des cas, à transformer entièrement le biphényle-magnésium. L'évolution du système est suivie par spectrophotométrie.

Les résultats de ces expériences n'ont pas toujours été parfaitement reproductibles en raison des difficultés de purification du HMPT et aussi en fonction de l'origine de ce dernier. Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus avec un certain lot de HMPT [4].

Polymérisation de la vinyl-2 pyridine. — L'addition de vinyl-2 pyridine à une solution de biphényle-magnésium provoque l'apparition rapide d'une coloration rouge orangé. Le spectre d'absorption électronique d'une telle solution présente un maximum à 318 mμ et un épaulement vers 445 mμ. Ce spectre est donc très voisin de celui des polymères vivants de la vinyl-2 pyridine (avec contre-ion sodium) en solution dans le tétrahydrofuranne. Au cours du temps, nous avons constaté une légère croissance de la densité optique vers 445 mμ. Au bout de quelques jours cet épaulement se transforme en un maximum d'absorption de faible intensité. Certaines manipulations ne nous ont pas permis d'observer le maximum situé à 318 mμ, mais ont donné seulement celui situé à 445 mμ (avec une forte intensité). L'apparition de ce maximum semble liée à la présence de magnésium métallique en suspension dans le mélange réactionnel. Dans tous les cas, le rendement de la polymérisation est quantitatif.

Polymérisation du styrolène. — L'amorçage de la polymérisation du styrolène par le biphényle-magnésium est toujours très difficile à séparer de la réaction de propagation, lorsqu'on utilise la technique que nous avons décrite. En effet, dans certains cas, l'addition de styrolène ne provoque pas la transformation de la totalité du biphényle-magnésium, tout le monomère se polymérisant rapidement sur les carbanions du polystyrolène formés au début de la réaction. Le polymère reste donc au contact d'un excès de biphényle-magnésium qui disparaît ensuite lentement. Le spectre électronique présente les maximums du biphényle-magnésium à 410 et 650 mμ. Ils décroissent au cours du temps, alors que se développe un maximum à 495 mμ. Ce carbanion pourrait résulter de la réaction des ions-radicaux avec la chaîne de polystyrolène. Ce phénomène peut être rapproché de celui que nous avons observé en faisant réagir, avec le sodium ou le potassium, une solution de polystyrolène désactivé, en solution dans le tétrahydrofuranne : simultanément à une coupure des macromolécules, nous avons noté l'apparition de carbanions dont le spectre d'absorption est identique à celui du polystyrolène isomérisé [4]. Pour certaines expériences, nous avons pu transformer entièrement le biphényle-magnésium et avons observé deux maximums. L'un, à 372 mμ, est relativement stable, l'autre à 495 mμ voit son intensité

augmenter avec le temps. Le rendement de la polymérisation est quantitatif pour toutes les expériences.

Polymérisation de l'α-méthylstyrolène. — Après le mélange des réactifs, nous observons un maximum à 352 mμ que nous attribuons au carbanion de l'α-méthyl styrolène. Ce carbanion n'est pas très stable et se transforme en donnant naissance à un nouvel anion dont le maximum d'absorption est situé à 425 mμ. La transformation est très lente et la figure montre l'évolution du système au cours du temps. Dans ce cas l'existence d'un point isobestique prouve qu'il s'agit bien d'une transformation du carbanion initial.

(*) Séance du 1er août 1966.
(1) M. FONTANILLE et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1208.
(2) M. FONTANILLE et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 316.
(3) G. C. EAST et R. T. LA FLAIR, *Polymer Letters*, 3, 1965, p. 891.
(4) HMPT fourni par la Société Eastman Kodak.
(5) J. BARRIAC, M. FONTANILLE et P. SIGWALT, à paraître.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

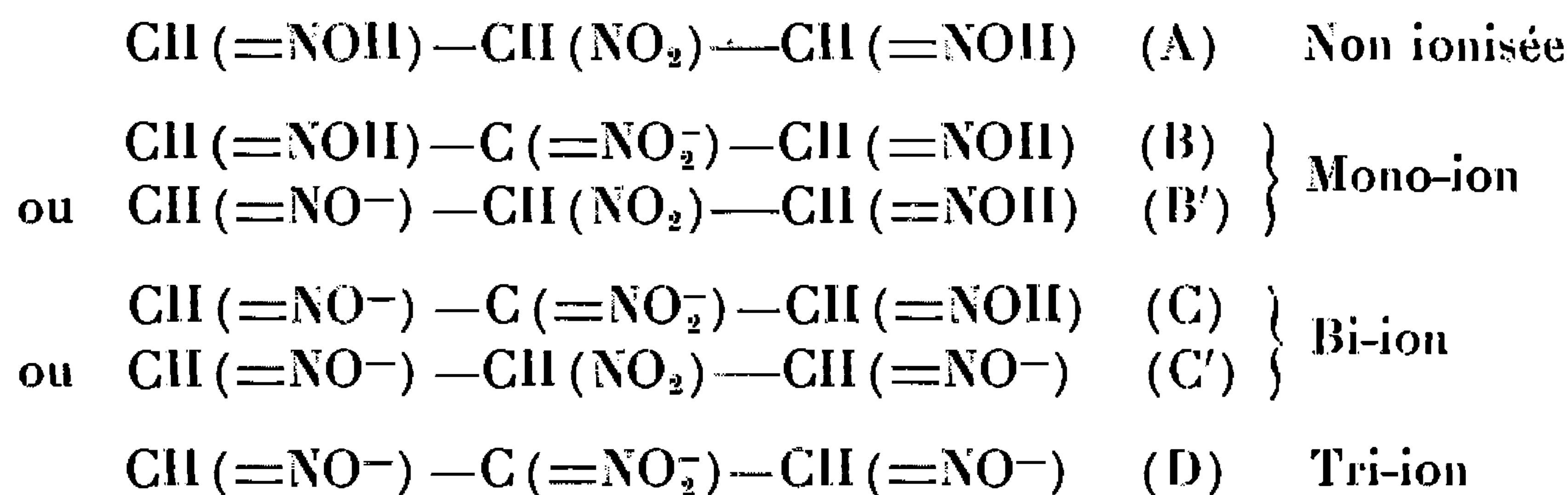
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Les ions de la dioxime du nitropropanedial.* Note (*) de M. **Stéphane Deswarte**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous précisons les domaines d'existence des différents ions de la dioxime du nitropropanedial et justifions les structures que nous avions données dans une Note précédente ([1]). Dans le cas des nitro-α-oximes, la première ionisation correspond à la formation du nitronate. Ce fait est mis en évidence par la réaction d'acidification des ions en présence d'acide nitreux.

Nous avons précédemment proposé, à l'aide d'études polarographique et spectrophotométrique ultraviolette, des structures pour l'ion du nitropropanedial ([2]) ainsi que pour le 4-nitroisoxazole ([2]) (monooxime déshydratée du nitropropanedial) et pour son produit d'ouverture en milieu alcalin ([1]).

Nous préciserons, toujours par les mêmes méthodes, la nature des différents ions de la dioxime du nitropropanedial.

Selon le pH; nous pouvons attendre quatre des six formes :



$CH(=NOH)-CH(NO_2)-CH(=NOH)$ (A) Non ionisée

$CH(=NOH)-C(=NO_2^-)-CH(=NOH)$ (B)
ou $CH(=NO^-)-CH(NO_2)-CH(=NOH)$ (B') } Mono-ion

$CH(=NO^-)-C(=NO_2^-)-CH(=NOH)$ (C)
ou $CH(=NO^-)-CH(NO_2)-CH(=NO^-)$ (C') } Bi-ion

$CH(=NO^-)-C(=NO_2^-)-CH(=NO^-)$ (D) Tri-ion

Nous avons déjà montré ([1]) que (A) n'existait pas à l'état libre, il s'agit probablement d'un intermédiaire labile obtenu par acidification d'un ion de la dioxime et qui donne le 4-nitroisoxazole et de l'hydroxylamine, cette réaction étant d'ailleurs réversible ([1]).

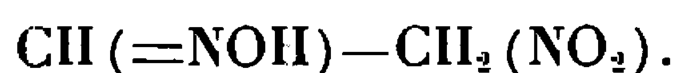
Les sels mono- et disodiques ont été préparés par Hill et Hale ([3]). Selon eux le sel monosodique, comme tous ceux des dérivés nitrés quels qu'ils soient, est un nitronate mais ils n'apportent aucune preuve pour cette structure et nous avons vu qu'il n'en était pas toujours ainsi [([1]), ([2]), ([4])].

Comportement spectrophotométrique ultraviolet. — Une solution aqueuse du mono-ion présente une première bande à 232 mμ ($\varepsilon = 9\,500$) et une seconde à 332 mμ ($\varepsilon = 12\,200$). Par élévation du pH, il apparaît progressivement une bande à 265 mμ qui se déplace ensuite à 275 mμ ($\varepsilon = 11000$) tandis que nous retrouvons la seconde bande à 315 mμ ($\varepsilon = 16\,300$).

De pH 6,0 à 13,0, les courbes spectrophotométriques passent par quatre points isobestiques, nous avons donc en solution plus de deux formes. Nous n'observons pas de décomposition alcaline car le sel monosodique est régénéré à 100 % par acidification des solutions alcalines. Il est permis de penser que nous formons à partir du mono-ion, le bi- et le tri-ion dont les pK sont 10,4 et 11,5.

Polarographie. — Le comportement polarographique, complexe, comme celui de toutes les oximes, est comparable à celui du nitroacétophénone oxime ([4]) et à celui de l'acide méthazonique qui sera décrit ultérieurement. De pH 8,5 à 10,4, nous avons une vague dont la hauteur décroît de 9 à 8 F ($E_{1/2} \simeq -1,35$ V). Au-delà de pH 10,4, nous observons une vague à caractère cinétique dont la hauteur décroît et s'annule à pH 13,5.

Nous n'avons jamais pu faire le spectre de la forme non ionisée, par contre nous avions déjà étudié la nitroacétophénone oxime ([1]), mais la présence du noyau benzénique rend plus difficile l'interprétation des spectres ultraviolets. Nous avons cherché une molécule aliphatique se rapprochant le plus de la dioxime du nitropropanedial : l'acide méthazonique



$$CH(=NOH)-CH_2(NO_2).$$

Les spectres de ce composé ont été décrits ([5]), nous en reprendrons l'étude en détail ultérieurement, mais nous pouvons d'ores et déjà indiquer que l'acide présente des coefficients d'absorption de l'ordre de 100 alors que le mono-ion et le bi-ion donnent des bandes très intenses (ε de l'ordre de 10 000), ce qui implique un changement de structure important, qui ne peut être imputable qu'à l'ionisation de la fonction nitrée.

Par contre, le nitroacétophénone oxime et ses ions présentaient tous trois des bandes de forte intensité et la dioxime du nitropropanedial est instable. Nous avons donc été amenés, pour préciser la nature des mono-ions de ces composés à chercher une autre méthode.

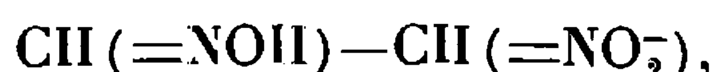
Il est connu que l'acidification d'un nitronate en présence d'acide nitreux engendre un acide nitrolique ou un pseudonitrole qui peuvent être caractérisés par leur vague polarographique en milieu sulfurique normal : $E_{1/2} \simeq 0$ V et dont la hauteur correspond à un processus à 4 électrons dans le premier cas et à 2 électrons dans le second. L'acidification de l'ion oxime dans les mêmes conditions fournit des cétones ou aldéhydes, dont les potentiels de demi-vague seraient beaucoup plus négatifs et qui pourraient être des nitro-α-cétones ou nitro-α-aldéhydes déjà étudiés.

L'acidification des mono-ions des nitro-α-oximes en présence d'acide nitreux donne les caractéristiques polarographiques correspondant à la première éventualité énoncée. Nous pouvons donc admettre, grâce à cette réaction, que dans le cas des nitro-α-oximes ou nitro-α,α'-oximes la première fonction à s'ioniser est le groupement nitro.

Ceci nous conduit à écrire les formules suivantes pour les mono-ions :



$$CH(=NOH)-C(=NO_2^-)-CH(=NOH),$$



$$CH(=NOH)-CH(=NO_2^-),$$



$$C_6H_5-C(=NOH)-CH(=NO_2^-).$$

L'ordre de succession des pK est comparable :

pK	$CH(=NOH)$ — CH_2NO_2	φ—$C(=NOH)$ — CH_2NO_2	$[CH(=NOH)]_2$ — $CHNO_2$
$>CHNO_2 \rightleftharpoons >C=NO_2^-$	4,5	6,6	–
$>C=NOH \rightleftharpoons >C=NO^-$	10,5	10,6	10,4
$>C=NOH \rightleftharpoons >C=NO^-$	–	–	11,5

L'abaissement des pK_N ($NO_2 \rightleftharpoons NO_2^-$) et des pK d'oxime des nitro-α-oximes par rapport aux dérivés nitrés et aux oximes simples est probablement dû à un effet inductif — I du groupement oxime et à la conjugaison des doubles liaisons de $>C=NO_2^-$ et de $>C=NOH$.

En conclusion, les formes de la dioxime existant en solution, dans l'ordre des pH croissants, sont : (B), (C) et (D).

(*) Séance du 11 juillet 1966.

([1]) S. Deswarte et P. Souchay, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 981.
([2]) P. Souchay et S. Deswarte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6379.
([3]) H. Hill et W. Hale, *Amer. Chem. J.*, 29, 1903, p. 253.
([4]) S. Deswarte et J. Armand, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3865.
([5]) D. J. Morgan, *J. Organic Chem.*, 27, 1962, p. 4646.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences,*
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cinétique de formation de couches continues de protoxyde de fer à température élevée et sous basse pression d'oxygène.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Charbonnier**, **Jean Bardolle** et **Daniel Mollimard**, transmise par M. Georges Chaudron.

Une étude de la cinétique de formation de couches continues de protoxyde de fer sous basse pression d'oxygène et à température élevée a été réalisée par une méthode microgravimétrique. Les résultats obtenus indiquent que dans ces conditions, c'est la vitesse de chimisorption de l'oxygène sur l'oxyde qui règle la vitesse d'oxydation. Celle-ci dépend également de la pureté du métal utilisé.

La cinétique de l'oxydation du fer à température élevée et sous des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-3} torr a été assez peu étudiée [(1), (2)]. Il avait été montré que dans des conditions où la vitesse de réaction du gaz sur le métal est suffisamment ralentie, l'oxydation du fer s'opère par un processus de nucléation et de croissance. Lorsque la surface du métal est complètement recouverte par les germes de protoxyde de fer, on assiste à une croissance uniforme de la couche d'oxyde ainsi formée. C'est ce troisième stade de l'oxydation sous basse pression que nous avons étudié ici.

La cinétique a été suivie par une méthode microgravimétrique à l'aide d'une microbalance de torsion placée dans une enceinte sous vide. Un groupe de pompage et une fuite réglable nous permettent d'obtenir un équilibre dynamique des gaz.

L'appareillage que nous avons utilisé est schématisé sur la figure 1. Le groupe de vide est raccordé en V à l'enceinte renfermant la microbalance. La fuite réglable est placée à la partie inférieure du tube réactionnel de silice dans lequel est suspendu verticalement l'échantillon. Elle permet d'introduire les gaz et de stabiliser la pression à la valeur choisie. Les déplacements du fléau de la balance sont suivis à l'aide d'une lunette à oculaire micrométrique. Nous avons choisi un groupe de pompage à grand débit et donné aux canalisations des dimensions telles que les conductances soient maximales. Dans ces conditions, l'apport gazeux est suffisamment important pour ne pas limiter la vitesse de la réaction.

Nous avons utilisé deux types de fer : fer « Armco » et fer pur de « zone fondue ». Les surfaces métalliques étaient préparées par la méthode classique comportant un polissage mécanique et électrolytique suivi d'un chauffage sous hydrogène et sous vide.

a. Résultats obtenus avec le fer pur de « zone fondue ». — Sous 9.10^{-5} torr, nous avons enregistré différentes courbes à des températures comprises entre 778 et 950°C (*fig.* 2).

Les courbes présentent deux parties distinctes :

— Une première partie accélérée et relative à l'oxydation de type discontinu par germination;

— Une seconde partie linéaire qui traduit la cinétique de l'élaboration de couches continues. L'énergie d'activation E relative à ce processus est de 7 ± 1 kcal. Cette faible valeur et la relation linéaire existant entre la constante de vitesse K et la pression nous ont incités à retenir un mécanisme de chimisorption de l'oxygène sur l'oxyde comme phénomène régulateur.

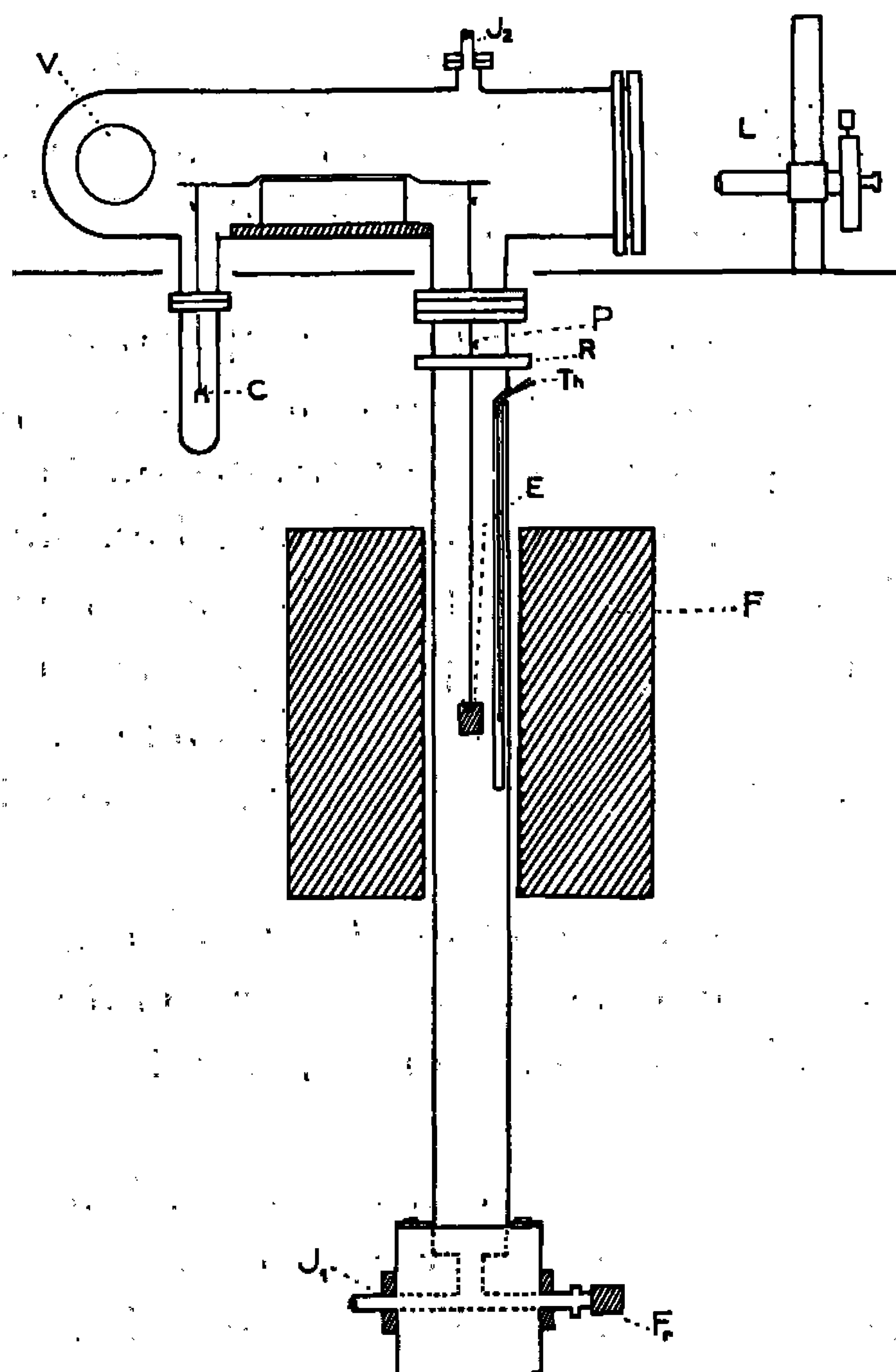


Fig. 1.

La vitesse de fixation des molécules d'oxygène sur la surface peut s'exprimer de la façon suivante en fonction de la température et de la pression :

$$V = \alpha \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}, \tag{1}$$

α est la probabilité de fixation d'une molécule;
P la pression exprimée en baryes;
m la masse de la molécule de gaz en grammes;
k la constante de Boltzmann.

$P/\sqrt{2\pi mkT}$ représente le nombre de molécules qui viennent frapper la surface par centimètre carré et par seconde.

$$\alpha = \sigma f(\theta) e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{2}$$

σ est le coefficient de condensation;
$f(\theta)$ une fonction de la surface recouverte.

L'équation (1) nous permet de déterminer α. A 850°C, $\alpha = 0{,}042$. L'équation (2) nous permet de déterminer le produit $\sigma f(0)$, puisqu'on connaît la valeur de E. Il a été trouvé voisin de l'unité. Par conséquent, toutes les molécules qui frappent la surface avec une énergie suffisante sont fixées.

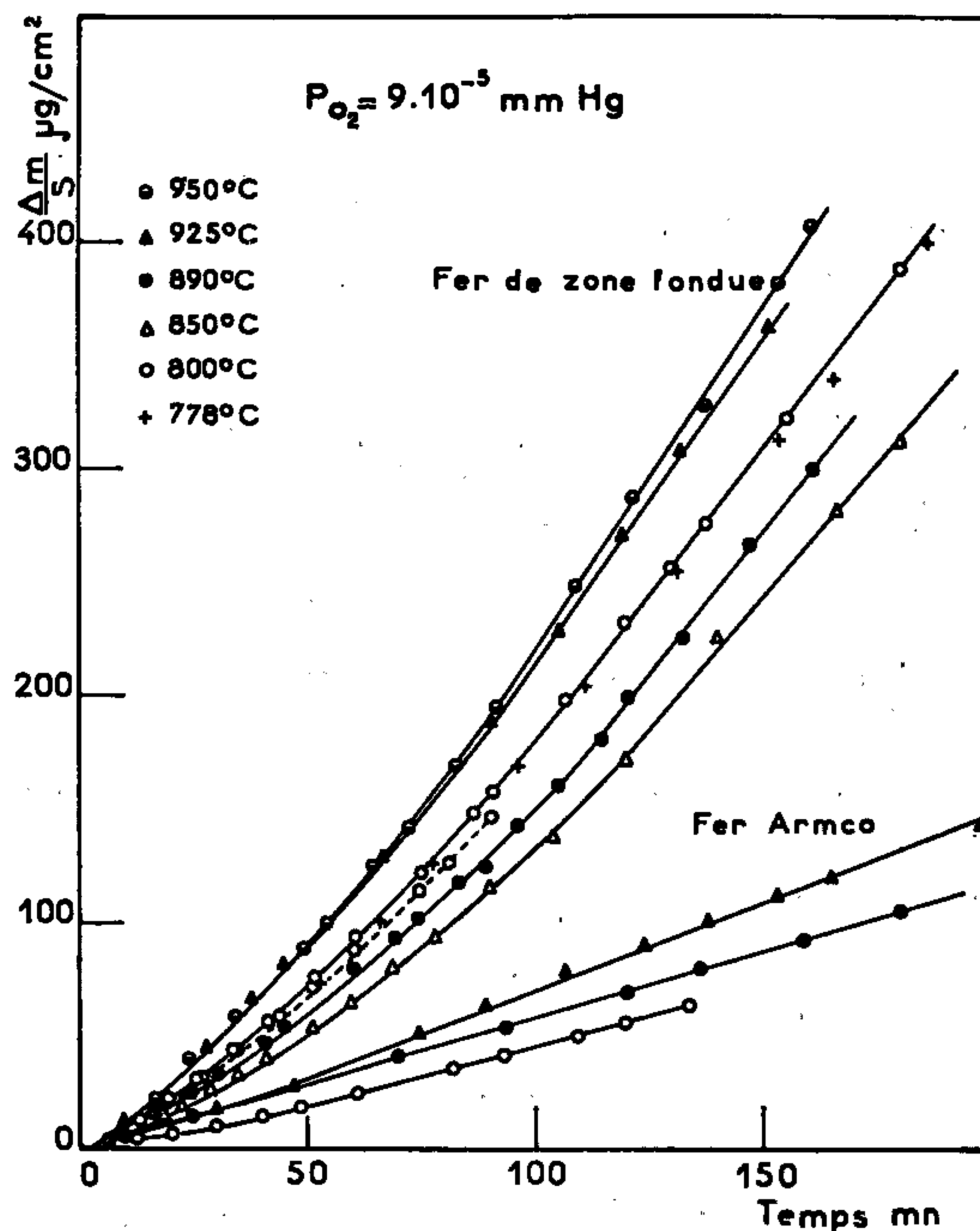


Fig. 2.

b. Résultats obtenus avec le fer « Armco ». — Dans les mêmes conditions de température et de pression, le fer « Armco » s'oxyde moins vite comme le révèlent les courbes de la figure 2. La présence d'impuretés métalliques, comme le silicium, plus oxydables que le fer, doivent ralentir la vitesse d'oxydation du métal par suite de la formation de particules de silice à l'interface métal-oxyde.

Conclusion. — Dans le domaine des faibles pressions d'oxygène, la vitesse d'oxydation du fer pur de zone fondue semble gouvernée par la vitesse de chimisorption de l'oxygène sur l'oxyde. La cinétique de la réaction est fortement influencée par la pureté du métal.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) J. Bardolle et J. Benard, *Rev. Metall.*, 49 (1952), 613-622.

(2) Gulbransen et coll., *Trans. A. I. M. E.*, 1956, p. 667.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences d'Orléans, Château de la Source, Orléans, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Tétraphényl-2, 3, 4, 5 pyrrole : transformations de l'hydroperoxyde obtenu par photoxydation; autoxydation.* Note (*) de MM. **Guy Rio**, **André Ranjon** et **Olivier Pouchot**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Transformation de l'hydroperoxy-2 tétraphényl *H*-2 pyrrole, par chauffage avec le méthanol, en méthoxy-5 époxy-3, 4 tétraphénylpyrroline-1 et β-benzamido α-phénylchalcone. Obtention de cette dernière par autoxydation alcaline du tétraphénylpyrrole; passage à l'ion tétraphénylaza-3 pyrylium et à la tétraphénylpyrimidine.

On a montré précédemment ([1]) que le produit de la photoxydation sensibilisée du tétraphényl-2, 3, 4, 5 pyrrole, VII, est l'α-hydroperoxyde VIII. La réduction de ce dernier donne le dérivé hydroxylé IV, obtenu également par action de l'ammoniac sur le *cis*-dibenzoylstilbène, II; ce dérivé hydroxylé s'isomérise par chauffage en un lactame, ou tétraphényl-2, 3, 4, 4 pyrroline-2 one-5, IX ([1]).

Quelques autres propriétés de l'hydroperoxyde VIII ont été étudiées.

1° Les bases fortes le transforment en lactame IX, ce qui explique pourquoi ce dernier a été obtenu par photoxydation du pyrrole VII en milieu alcalin ([2]). Cette transformation comporte une réduction : c'est vraisemblablement la raison du faible rendement en lactame IX. Par contre, l'isomérisation alcaline du dérivé hydroxylé IV en ce même lactame se produit avec un bon rendement.

2° Les acides forts hydrolysent la fonction hydroperoxyde de VIII, en produisant H_2O_2 et l'hydroxy-2 tétraphényl *H*-2 pyrrole, IV, sous forme salifiée. Ainsi, HCl conduit au chlorure d'hydroxy-2 tétraphényl-2, 3, 4, 5 *H*-2 pyrrolium, III, $C_{28}H_{22}ClNO$, F_{inst} 238-240° (déc.), jaune, qui libère facilement IV par neutralisation.

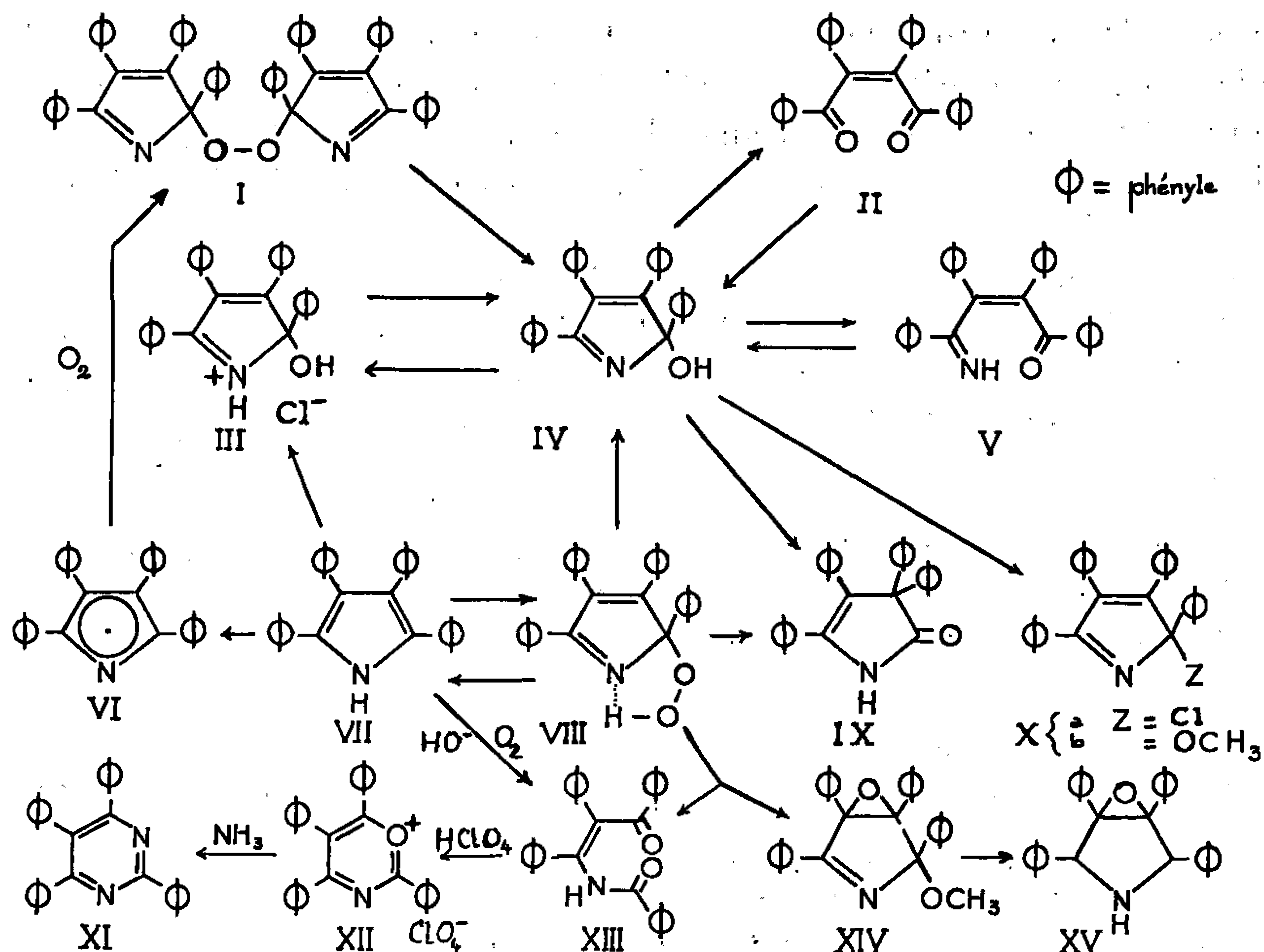
Le dérivé hydroxylé est le corps obtenu antérieurement ([3]) par oxydation nitreuse du pyrrole VII. On a pu isoler le chlorhydrate III avec un bon rendement par action du nitrite d'amyle sur VII en présence de HCl, en solution dioxanique concentrée.

La forme tautomère ouverte (dione-monoimine), V, du dérivé hydroxylé IV n'a pas été observée par spectrographie ultraviolette ou infrarouge; cela tient à la grande tendance à la cyclisation des corps apparentés à la dione II.

Contrairement à la « désimination » nitreuse (en solution dans l'acide acétique), qui est une transformation presque quantitative ([3]) de IV en II, l'hydrolyse acide (H_2SO_4) de IV ne donne qu'un faible rendement ([3]). L'explication réside dans la facile transposition irréversible en lactame IX, qui se produit concurremment dans ces conditions, comme nous l'avons observé.

La chloruration du dérivé hydroxylé IV, réalisée par $SOCl_2$, livre un chlorure X*a*, jaune, qui s'hydrolyse très rapidement à l'air, et forme le chlorhydrate III. De même, la méthanolyse de ce chlorure (méthanol et pyridine) produit l'éther X*b*, $C_{29}H_{23}NO$, F_{inst} 129-130°.

3° On avait montré [1] que le chauffage à sec de l'hydroperoxyde VIII provoquait sa décomposition, régénérant principalement de l'oxygène et du pyrrole VII. Le chauffage de VIII en solution dans le *t*-butanol ou le benzène a le même effet.



Par contre, dans le méthanol bouillant, la transformation est tout autre : on isole surtout la méthoxy-5 époxy-3, 4 tétraphényl pyrroline-1, XIV, avec un peu de β-benzamido α-phénylchalcone, XIII. Ces deux corps avaient été isolés par d'autres auteurs [2] comme seuls produits de la photoxydation du pyrrole VII en solution dans le méthanol. Nous avons constaté que, dans ces dernières conditions, si l'on évite tout chauffage, on peut obtenir l'hydroperoxyde VIII; par suite, celui-ci est bien l'intermédiaire de XIII et de XIV, corps qui n'ont donc pas une origine photochimique directe.

Le produit de la réduction par $LiAlH_4$ de la méthoxyépoxypyrroline XIV, obtenu antérieurement [2 b], est l'époxy-3, 4 tétraphényl-2, 3, 4, 5 pyrrolidine, XV, comme en font foi les spectres ultraviolet, infrarouge et de R. M. N., ainsi que l'isolement du dérivé N-acétylé, $C_{30}H_{25}NO_2$, F_{inst} 192-193°.

4° Le pyrrole VII n'est pratiquement pas altéré par barbotage prolongé d'air dans ses solutions. Mais il peut être autoxydé en milieu alcalin, ainsi que le radical correspondant, VI.

Formé, en solution benzénique, par action de PbO_2 (4), VI donne, après plusieurs jours de barbotage d'air, un mélange contenant le dérivé hydroxylé IV et le peroxyde symétrique I, $C_{56}H_{40}N_2O_2$, F_{inst} 230-232° (déc.). La constitution de ce corps ressort de son hydrolyse acide (HCl) en le dérivé hydroxylé IV.

En solution benzénique, en présence de potasse pulvérisée, le sel du pyrrole VII est autoxydé lentement. Le produit final, isolé avec un bon rendement, est le cétoamide XIII; il ne se forme que des traces du lactame IX. Cette réaction permet de supposer que l'hydroperoxyde VIII (à l'état de sel) n'est pas l'intermédiaire de ce cétoamide dans l'autoxydation alcaline.

Le cétoamide XIII fournit un perchlorate, constitué, sans doute, de l'ion tétraphénylaza-3 pyrylium, XII, $C_{28}H_{22}ClNO_6$ (ou $C_{28}H_{20}ClNO_5 . H_2O$), jaune, F_{inst} 318-319° (déc.). Ce sel réagit avec l'ammoniac pour donner un peu de cétoamide XIII et surtout la tétraphényl-pyrimidine, XI, $C_{28}H_{20}N_2$, F_{inst} 199-200°.

En conclusion, l'ensemble de ces réactions apporte des confirmations supplémentaires aux expériences précédentes [(1), (2)], et établit également la différence entre photoxydation et autoxydation dans la série pyrrolique.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) Ch. Dufraisse, G. Rio, A. Ranjon et O. Pouchot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3133.

(2) *a.* H. H. Wasserman et A. Liberles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2086; *b.* A. Liberles, *Thèse*, Université Yale, 1960.

(3) R. Kuhn et H. Kainer, *Liebigs Annalen*, 578, 1952, p. 226.

(4) R. Kuhn et H. Kainer, *Bioch. biophys. Acta*, 12, 1953, p. 325.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones, Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de ω, ω'-diméthoxy-alcanes. Préparation d'oxacyclanes.* Note (*) de Mme Lya Wartski et M. Claude Wakselman, transmise par M. Paul Pascal.

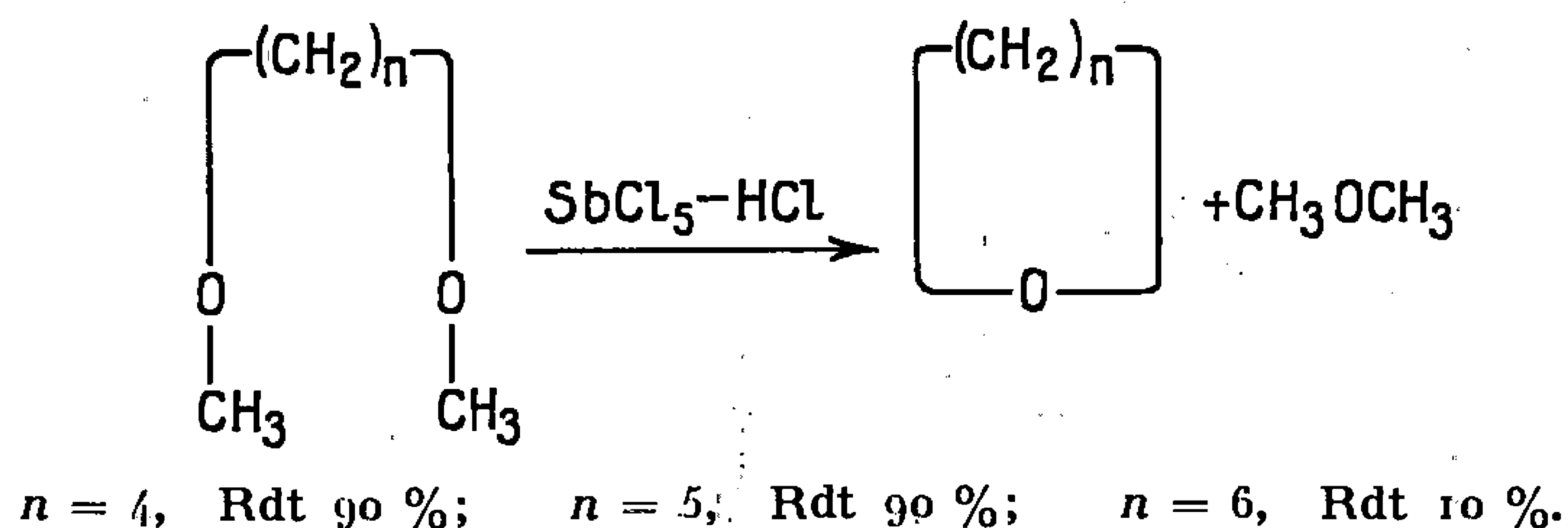
Les diméthoxy-alcanes en -1.2, -1.4, -1.5 et -1.6 conduisent aux oxacyclanes par chauffage en présence de $SbCl_5$-HCl. Cette réaction procède par l'intermédiaire d'un sel d'oxonium secondaire.

Les éthers méthyliques γ, δ et ε halogénés se cyclisent par chauffage en présence d'acide de Lewis en donnant naissance à des oxacyclanes [(1), (2)] : tétrahydrofuranne, tétrahydropyranne, oxyde d'hexaméthylène. Cette réaction procède par l'intermédiaire d'un sel d'oxonium tertiaire qui se décompose thermiquement (3).

Nous avons pu préparer ces mêmes oxacyclanes à partir des diméthoxy-alcanes-1.4, -1.5 et -1.6.

Le diméthoxy-alcane, après addition de quantités catalytiques de pentachlorure d'antimoine et d'acide chlorhydrique gazeux, conduit par distillation à l'hétérocycle correspondant. Le rendement en tétrahydrofuranne et tétrahydropyranne est de l'ordre de 90 %. Par contre, l'oxyde d'hexaméthylène n'a été obtenu qu'avec un faible rendement (10 %).

Les hétérocycles ont été identifiés par leurs points d'ébullition, leurs spectres infrarouges et leurs temps de rétention en chromatographie en phase vapeur.



$n = 4$, Rdt 90 %; $n = 5$, Rdt 90 %; $n = 6$, Rdt 10 %.

Il se forme également un composé volatil; les spectres de résonance magnétique nucléaire (pic à $3{,}22.10^{-6}$ par rapport au tétraméthylsilane) et infrarouge (bande à 1100-1200 cm^{-1}) indiquent qu'il s'agit d'éther méthylique.

Le diméthoxy-éthane dans les mêmes conditions opératoires se transforme en éther méthylique (50 %) et dioxanne (25 %); ce dernier peut provenir de la dimérisation de l'oxyde d'éthylène sous l'action d'un acide de Lewis (4).

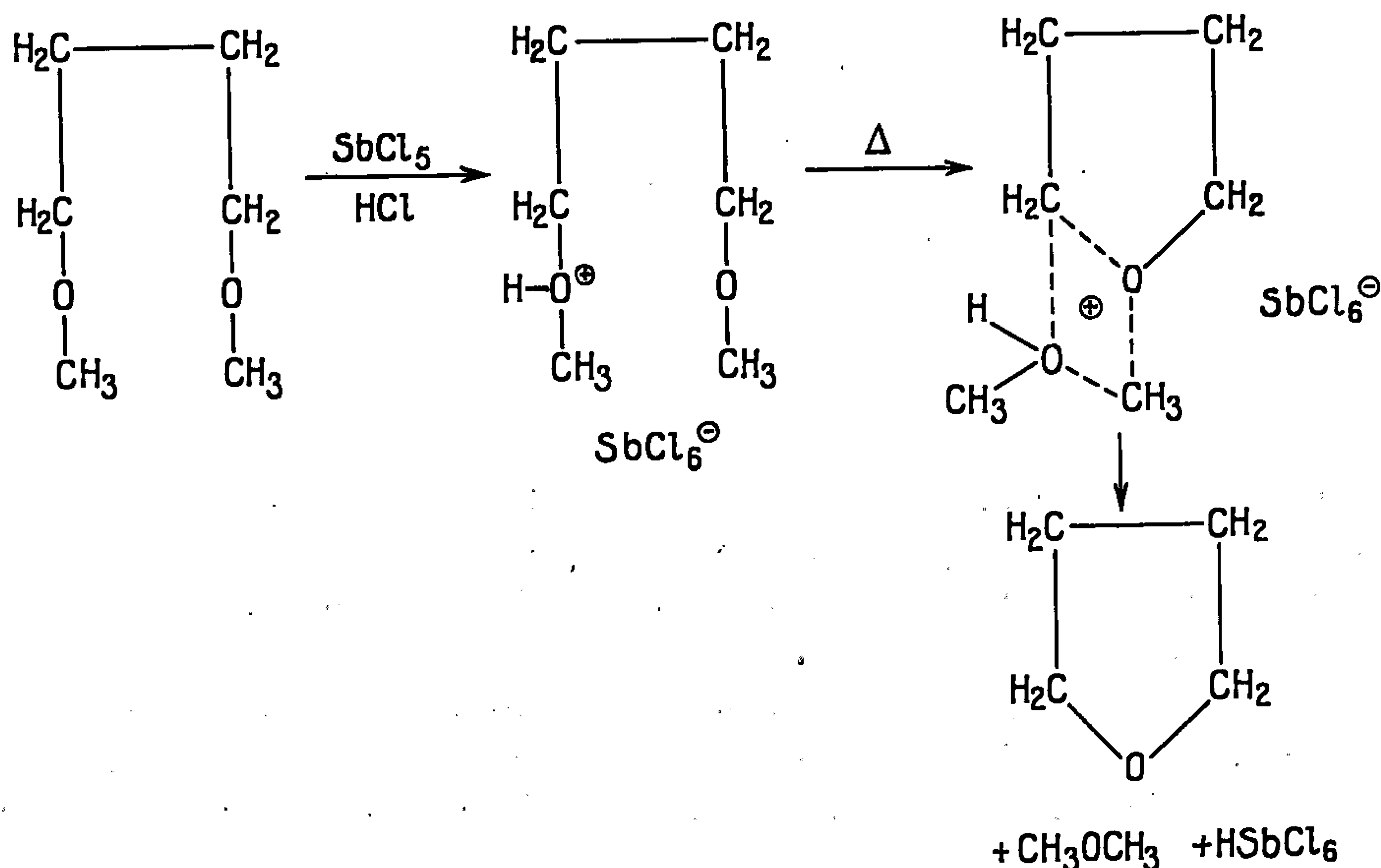
D'autres réactions de cyclisation d'éthers sont signalées dans la littérature : Frainnet, Calas et Berthault ([5]) décrivent la décomposition, en présence de chlorure de zinc, du disiloxy-1.4 butane en tétrahydrofuranne; Kern ([6]), par action d'un demi-équivalent de BF_3-HF à froid sur le diglyme, obtient du dioxanne avec un rendement de 25 %.

Par analogie avec la réaction décrite par Kern, nous avons traité le diglyme par $SbCl_5$-HCl en quantités catalytiques et obtenu par distillation 20 % de dioxanne, 11 % de diméthoxy-éthane et de l'éther méthylique.

Nous avons particulièrement étudié le mécanisme de la cyclisation du diméthoxy-butane en tétrahydrofuranne.

Klages, Gordon et Jung ([7]) ont isolé l'hexachloroantimonate de méthyl (δ méthoxy-butyl) oxonium à partir du diméthoxy-1.4 butane. Nous avons, de la même façon, préparé ce sel d'oxonium, dont le spectre R. M. N. est conforme à celui indiqué par ces auteurs et constaté qu'il se décompose thermiquement au sein de la décaline en tétrahydrofuranne et éther méthylique avec un rendement de 70 %. Les données spectrales ne révèlent pas la présence de chlorure de méthyle (R. M. N. : pic à $2{,}95.10^{-6}$; infrarouge : bande à 720 cm^{-1}).

Nous pouvons donc conclure que la cyclisation des diméthoxy-alcanes s'effectue par l'intermédiaire d'un sel d'oxonium secondaire qui, par décomposition thermique, conduit à l'hétérocycle et à l'éther méthylique. Nous pensons que cette décomposition peut se faire selon un mécanisme analogue à celui proposé par Kern dans le cas du diglyme ([6]).



L'intérêt de cette méthode réside dans la facilité d'obtention des diméthoxy-alcanes par action d'un excès de méthylate de sodium sur les dibromures correspondants [8]. La réaction de Kirrmann et Hamaide de cyclisation des éthers méthyliques halogénés, plus difficilement accessibles, paraît cependant préférable pour préparer l'oxyde d'hexaméthylène.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) A. Kirrmann et N. Hamaide, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 789.
(2) A. Kirrmann et L. Wartski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3036.
(3) A. Kirrmann et L. Wartski, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) F. G. A. Stone et H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2758.
(5) E. Frainnet, R. Calas et A. Berthaut, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 613.
(6) R. J. Kern, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1274.
(7) F. Klages, J. E. Gordon et H. A. Jung, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 3748.
(8) N. Hamaide, *Thèse*, Strasbourg, 1957.

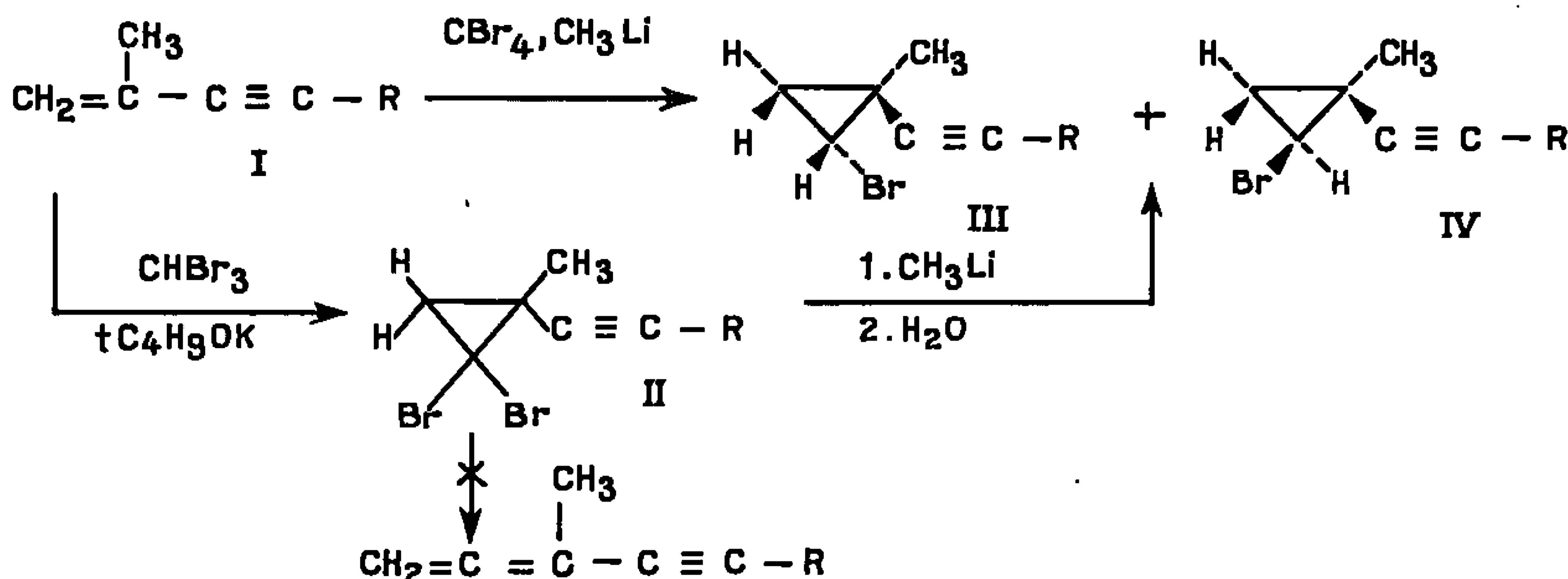
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e, Laboratoire de Mécanismes réactionnels, associé au Centre National de la Recherche Scientifique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des alcynyl-2 dibromo-1.1 cyclopropanes avec le méthyl-lithium.* Note (*) de Mme LILIANE VO-QUANG et M. YEN VO-QUANG, transmise par M. Georges Champetier.

Le méthyl-lithium réduit les alcynylgemdibromocyclopropanes en alcynylbromocyclopropanes (*cis* et *trans*). Le même résultat est obtenu directement à partir des énynes conjugués traités par le méthyl-lithium en présence de tétrabromure de carbone.

Découverte par Doering [1], l'ouverture des gemdibromocyclopropanes en alléniques par le sodium ou le magnésium a été reprise [[2], [3]] et étendue aux dihalocyclopropanes dans des conditions différentes [[4], [5]]. Les plus hauts rendements sont obtenus avec les alkyl-lithiums [[5] à [9]]. La conversion directe d'oléfines en alléniques est également réalisée sous l'action du tétrabromure de carbone et du méthyl-lithium [9]. Skattebol a étudié le cas des alcénylgemdibromocyclopropanes [8].

Les alcynyl-2 dibromo-1.1 cyclopropanes (II) ne donnent pas les alléniques attendus mais conduisent aux alcynyl-2 bromo-1 cyclopropanes *cis* et *trans* [(III) et (IV)] correspondant à la réduction d'un seul brome [10]. Le même résultat a été observé en traitant directement les énynes (I) par le tétrabromure de carbone et le méthyl-lithium.



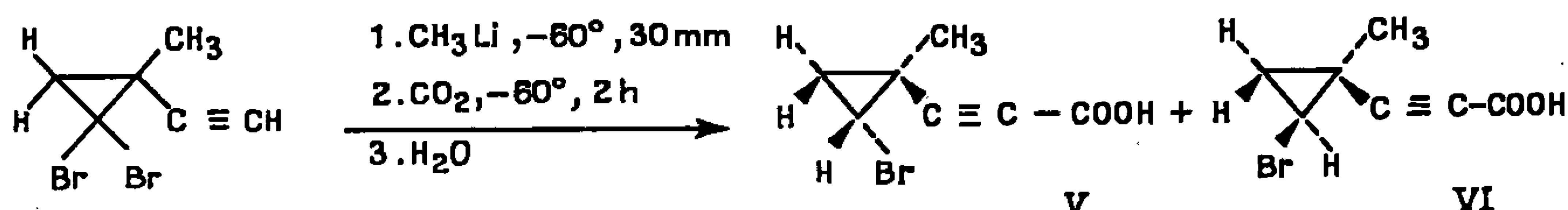
Les alcynyl-2 dibromo-1.1 méthyl-2 cyclopropanes ont été préparés en faisant réagir les énynes (I) avec le bromoforme en présence de t-butylate de potassium [[10], [11]] : R = H ($É_{10}$ 65°; Rdt 56 %), R = CH_3 ($É_{1,5}$ 72°; Rdt 9 %), R = C_6H_5 ($É_{0,5}$ 116°; Rdt 6 %). Dans les mêmes conditions réactionnelles, les rendements décroissent dans l'ordre R = H, CH_3, C_6H_5.

Sous l'effet d'une augmentation de température, le rendement des deux isomères (III et IV, R = H) décroit d'une façon très sensible. Il apparaît des composés non alléniques parmi lesquels l'éthynyl-1 méthyl-1 cyclopropane a été identifié.

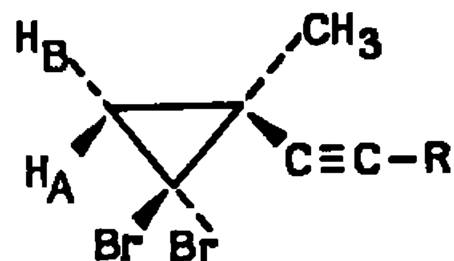
	Mélange (III) + (IV) (α).			Mélange (III) + (IV) (β).	
R.	É° (mm).	Rdt %.	(III)/(IV).	Rdt %.	(III)/(IV),
H.....	38 (12)	50	34/66	60	53/47
CH_3...	80 (35)	37	70/30	–	–

(α) Traitement du dibromé (II) par CH_3Li dans l'éther à —60° pendant 30 mn.
(β) Traitement de l'ényne (I) par CBr_4 + CH_3Li dans l'éther à —60° pendant 30 mn.

La carbonatation avant hydrolyse du mélange réactionnel, résultant de l'action du méthyl-lithium sur les alcynyl-2 dibromo-1.1 cyclopropanes, n'a pas fourni d'acide cyclopropanique. Avec le dibromo-1.1 éthynyl-2 méthyl-2 cyclopropane (II, R = H) on obtient un mélange ($É_{0,3}$ 120°; Rdt 40 %) des deux isomères *cis* et *trans* (V/VI = 48/52) de l'acide (bromo-2 méthyl-1 cyclopropyl)-1 propiolique.



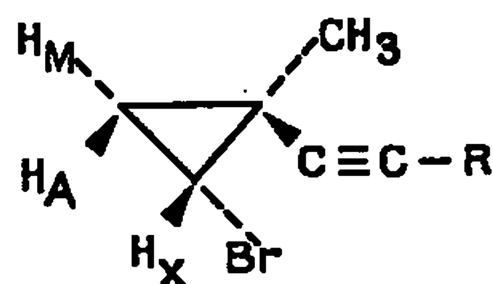
La structure des alcynylcyclopropanes formés au cours de ces diverses réactions a été déterminée par la résonance magnétique nucléaire.

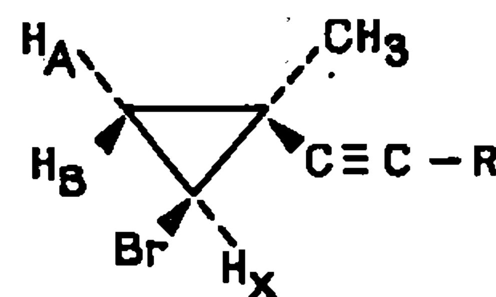


R.	δ_A.	δ_B.	δ_{CH_3}.	δ_R.	$\lvert J_{AB} \rvert$.
H ([10]).......	1,90	1,58	1,61	2,07	7,2
CH_3........	1,83	1,59	1,55	1,80	7,3
C_6H_5.......	1,89	1,53	1,56	7,3 (α)	7,3

(α) massif complexe.

La stéréochimie des deux isomères *cis* et *trans* (par rapport au Br et au CH_3) des monobromés a été établie par la même méthode ([12]).





R.	H ([12]).	CH_3.	COOH.	R.	H ([12]).	CH_3.	COOH.
δ_{CH_3}	1,45	1,38	1,53	δ_{CH_3}	1,36	1,30	1,35
δ_R	1,78	1,71	10,43	δ_R	1,93	1,80	10,43
δ_X	3,21	3,14	3,45	δ_X	2,74	2,76	2,97
δ_A	1,54	(β)	(α)	δ_A	1,26	(β)	(α)
δ_M	0,87	0,80	(α)	δ_B	1,18	1,19	(α)
$\lvert J_{AM} \rvert$ (*gem*)...	5,95	6,0	(α)	$\lvert J_{AB} \rvert$ (*gem*)...	6,1	5,0	(α)
J_{AX} (*cis*) ...	7,85	7,8	7,9	J_{AX} (*cis*).....	7,25	7,2	7,1
J_{MX} (*trans*)...	5,15	5,2	5,2	J_{BX} (*trans*)...	5,25	5,5	5,1

Spectres enregistrés à 60 MHz (Varian A 60). Constantes de couplage ($J_{Hz} \pm 0,1$) mesurées soit sur les liquides purs, soit sur des solutions à diverses concentrations dans CCl_4 ou $CDCl_3$. Déplacement chimique ($\delta_{p.p.m.} \pm 0,02$) déterminé à dilution infinie dans CCl_4. Référence interne $(CH_3)_4Si$.

(α) Massif complexe.

(β) Massif masqué par la résonance des protons CH_3.

(*) Séance du 8 août 1966.

(1) W. von E. Doering et P. M. Laflamme, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 75.

(2) P. D. Gardner et M. Narayana, *J. org. chem.*, 26, 1961, p. 3518.

(3) L. Skattebol, *Tetrahedron Letters*, 5, 1961, p. 167.

(4) W. J. Ball et S. R. Landor, *Proc. chem. Soc.*, 1961, p. 143.

(5) T. J. Logan, *Tetrahedron Letters*, 5, 1961, p. 171.

(6) W. R. Moore et H. J. Ward, *J. org. chem.*, 25, 1960, p. 2073.

(7) W. R. Moore, H. J. Ward et R. F. Merrit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2019.

(8) L. Skattebol, *Chem. Ind.*, 5, 1962, p. 2146; *Acta chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1683.

(9) K. G. Untch, D. J. Martin et M. T. Castelluci, *J. org. chem.*, 30, 1965, p. 3572.

(10) L. Vo-Quang et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3827; *Bull. Soc. chim Fr.*, 1965, p. 1518.

(11) I. A. D, Yakonov, I. A. Favorskaya, L. P. Danilkina et E. M. Auvinen, *J. Gen. chem., U. S. S. R.* (traduction anglaise), 30, 1960, p. 3475.

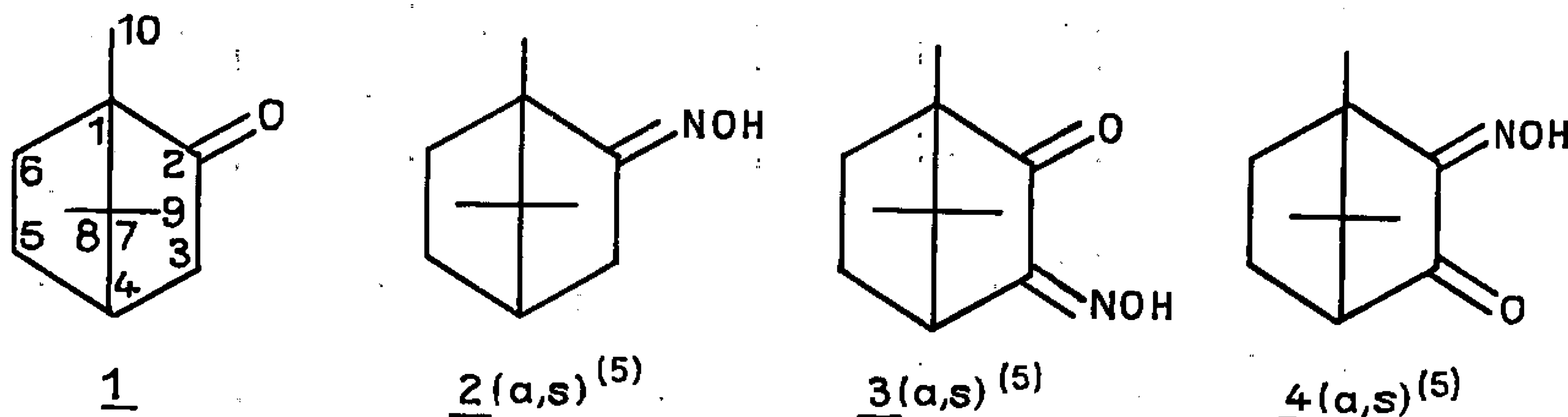
(12) L. Vo-Quang et M. P. Simonnin, *Bull, Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1534.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérie syn-anti d'oximes de la série du bornane.* Note (*) de MM. **Alfred Daniel** et **André-Armand Pavia**, transmise par M. Max Mousseron.

Les auteurs ont synthétisé les quatre monoximes de la bornane dione-2.3. Les spectres infrarouge et de R.M.N. ont permis de préciser sans ambiguïté les différents isomères et leur stabilité. Quelques conclusions ont pu être tirées concernant la forme stable de l'oxime du camphre.

L'étude par R. M. N. de l'isomérie syn-anti dans les oximes s'appuie sur les glissements chimiques des protons portés par les carbones adjacents au groupe C=NOH. L'effet d'anisotropie magnétique qu'exerce ce dernier est fonction de la position relative des protons ci-dessus et du groupe N-hydroxy. Cette anisotropie se traduit par un déblindage de ces protons et permet une différenciation relativement facile des isomères. Cependant l'origine de cet effet n'est pas connu avec certitude. Les deux interprétations données dans la littérature font intervenir soit la paire d'électrons libres de l'azote [(1) à (4)], soit le groupe hydroxyle, conduisant dans les deux cas à un déblindage du proton syn [(5) à (10)].



Les composés 3 *a*, 3 *s*, 4 *a*, 4 *s* qui nous ont servi de modèles pour cette étude ont été obtenus comme intermédiaires dans la synthèse de quatre aminoalcools correspondants (11).

L'isonitrosocamphre 3 a été préparé par action du nitrite d'amyle sur le camphre (12). Les spectres infrarouge et de R. M. N. du produit brut ne laissent aucun doute quant à l'obtention d'un mélange à prépondérance d'oxime anti 3 *a*. La séparation des deux constituants du mélange s'avère difficile; par contre l'isomérisation thermique conduit très facilement au composé 3 *s*. Après 1 h de chauffage à 100° le spectre de R. M. N. ne comporte plus qu'un doublet à $\delta = 3{,}28.10^{-6}$, J = 4,0 Hz (proton H-4), le signal à $\delta = 2{,}72.10^{-6}$ correspondant à ce proton dans la forme 3 *a* ayant disparu. Parallèlement l'évolution du spectre infrarouge en fonction du temps se traduit par la disparition progressive de la bande à 1709 cm^{-1} (C=O lié intramoléculairement à l'hydroxyle) au profit de

TABLEAU I.

RMN				IR			
	CH_3-8,9 δ ppm	CH_3-10 δ ppm	H-4 δppm	ν C=O cm^{-1}	ν C=N cm^{-1}	ν O-H cm^{-1}	F
1	0,85 0,92	0,98		1742			178-179
2 (NOH)	0,83 1,01	1,02			1681	3596 3300	118-119
3a	1,01 1,01	0,93	2,72	1709	1610	3252	117-119
3s	1,01 1,01	0,88	3,28	1751	1653	3580 3279	146-147
4a	0,96 1,01	1,16	2,43	1710	1600	3255	152-155
4s	0,95 0,98	1,49	2,38	1748	1640	3579 3276	162-163

la bande à 1751 cm^{-1} (C=O non chélaté). Une modification analogue se manifeste pour la bande C=N (*cf.* tableau I).

L'identification de chacun des isomères est très facile et s'est révélée en contradiction avec celle des premiers auteurs de ce travail [(13), (14)]. Le composé le plus stable est le composé 3 *s* (F 146-147°), le moins stable son isomère 3 *a* (F 118-119°). Ces résultats confirment les travaux ultérieurs de J. Meisenheimer et W. Theilacker (15).

Dans les isonitrosoépicamphres 4 *a*, 4 *s*, obtenus par hydrolyse acide des phénylimino-3 oximino-2 bornanes [(16), (17)] l'isomère le plus stable est également 4 *s*. Le processus d'isomérisation a pu être suivi comme précédemment par enregistrement des spectres infrarouge et de R. M. N.

en fonction du temps. Le méthyl-10 se déplace de $\delta = 1,16.10^{-6}$ dans 3 *a* à $\delta = 1,49.10^{-6}$ dans 3 *s*.

Le glissement chimique des protons en α du groupe oximino dépend fortement de la position syn ou anti de l'hydroxyle. Dans l'isonitrosocamphre 3, $\delta s - \delta a = 0,54.10^{-6}$. Cet effet est encore très important sur les protons en β : dans l'isonitrosoépicamphre 4 la différence pour le CH_3-10 est de $0,33.10^{-6}$ (tableau I).

Le glissement chimique du CH_3-10 dans l'oxime du camphre ($\delta = 1,02.10^{-6}$) nous a permis d'attribuer la configuration anti 1 *a* au produit obtenu par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le camphre ([18]). L'isomérisation thermique effectuée comme précédemment ne modifie pas le spectre de R. M. N. : il n'apparaît pas de bande aux environs de $1,40.10^{-6}$ comme dans le cas de 4 *s*. Il semble donc que l'isomère 1 *a* soit la forme stable de l'oxime du camphre. Le spectre de R. M. N. du produit obtenu par oximation à température ambiante ([19]) est identique au précédent.

En ce qui concerne l'origine de l'anisotropie de C=NOH, l'interprétation la plus récente fait intervenir le doublet libre de l'azote [([1]) à ([4])]. Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse sur les dioximes de la bornane dione-2.3. La mobilisation partielle du doublet libre de l'azote par liaison hydrogène intramoléculaire devrait amener une modification de cet effet d'anisotropie et confirmer ainsi l'interprétation précédente ([20]).

(*) Séance du 11 juillet 1966.

([1]) H. Saito, K. Nukada et M. Ohno, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2124.
([2]) H. Saito et K. Nukada, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2117.
([3]) H. Saito, *J. Chem. Soc. Japan*, pure chem. sect., 85, 1964, p. 724.
([4]) H. Saito et K. Nukada, *J. Mol. Spectry*, 18, 1965, p. 1.
([5]) Les isomères syn (*s*) et anti (*a*) sont définis par rapport au CH_3-10 dans 2 et 4 et au proton H-4 dans 3.
([6]) E. Lustig, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 491.
([7]) W. D. Phillips, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 70, 1958, p. 817.
([8]) G. Slomp et W. J. Wechter, *Chem. Ind.*, 1962, p. 41.
([9]) W. B. Benson et A. E. Pohland, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1129.
([10]) R. H. Mazur, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 248.
([11]) A. Daniel et A. A. Pavia, Résultats non publiés.
([12]) L. Claisen et O. Manasse, *Ann.*, 274, 1893, p. 71-94.
([13]) M. O. Forster, *J. Chem. Soc.*, 87, 1905, p. 233.
([14]) M. O. Forster et K. A. N. Rao, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2670.
([15]) J. Meisenheimer et W. Theilacker, *Ann.*, 493, 1935, p. 33.
([16]) M. O. Forster et T. Thornley, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 943.
([17]) M. O. Forster et H. Spinner, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1341.
([18]) K. Auwers, *Ber.*, 22, 1889, p. 605.
([19]) A. Naegeli, *Ber.*, 16, 1883, p. 497.
([20]) Les spectres infrarouges ont été mesurés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 221. Les spectres de R.M.N. ont été effectués sur un appareil A 60 Varian, en utilisant le $CDCl_3$ comme solvant et le TMS comme référence interne.

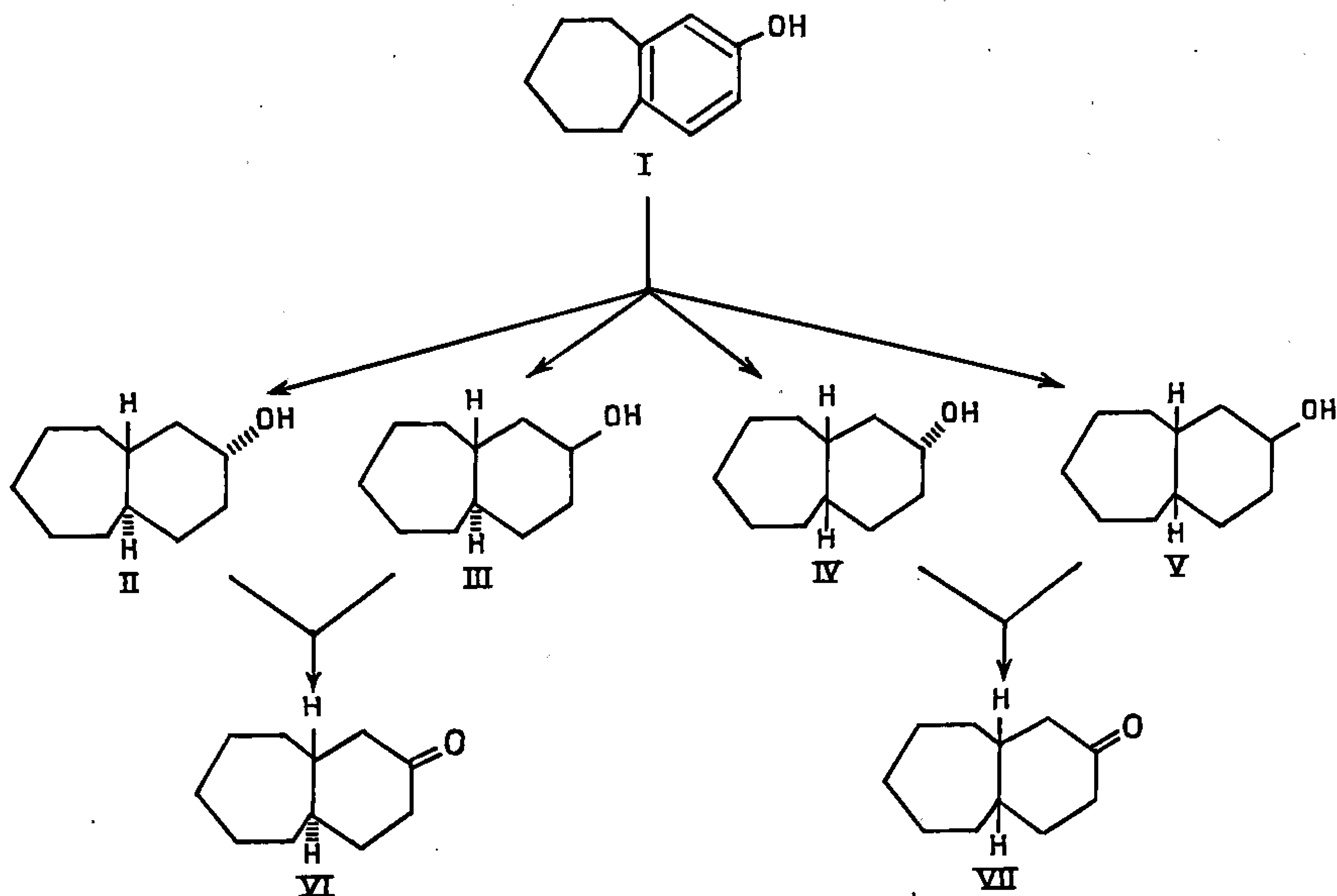
(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
8, *rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — Trans-*bicyclo*-[5.4.0] *undécanone*-9 et trans-*bicyclo*-[5.4.0] *undécanols*-9. Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Jean-Pierre Chapat** et **Jean Crassous**, transmise par M. Max Mousseron.

L'hydrogénation de la *trans*-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9, encore inconnue, conduit aux alcools correspondants, dont la structure est établie par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire et infrarouge et par voie chimique.

Après avoir obtenu la *cis*-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (VII) et les alcools épimères correspondants [(IV), (V)], dont nous avons décrit la synthèse et établi leur structure au cours de Notes précédentes [(1), (2), (3)], nous nous sommes attachés à la préparation de leurs stéréoisomères, encore inconnus, de structure bicyclique *trans* [(VI), (II), (III)].

1. *Trans*-BICYCLO-[5.4.0] UNDÉCANONE-9. — L'oxydation des alcools obtenus par hydrogénation catalytique de l'hydroxy-4′ benzo-1.2 cyclo-



heptène-1 (I) en présence de nickel Raney, fournit un mélange des cétones isomères [(VI), (VII)] renfermant 25 % de *trans*-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (VI) (semicarbazone F 207°, dinitrophénylhydrazone F 149°, oxime F 74°) qu'on isole par chromatographie en phase gazeuse.

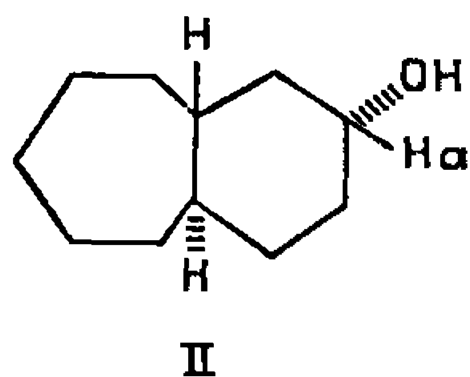
La structure bicyclique *trans* de cette cétone (VI) découle de celle de son isomère *cis* (VII) que nous avons établie antérieurement (1).

2. *Trans*-BICYCLO-[5.4.0] UNDÉCANOLS-9. — 1° Trans-*bicyclo*-[5.4.0] *undécanol*-9 α (II). — L'hydrogénation de la cétone (VI) à l'aide de sodium en milieu alcoolique fournit presque exclusivement (95 %) le *trans*-bicyclo-[5.4.0] undécanol-9α F 46° (II), qu'on isole par cristallisation dans l'éther de pétrole. Cet alcool apparaît également en forte proportion (85 %) au cours de l'hydrogénation de la cétone (VI) à l'aide de l'hydrure double d'aluminium et de lithium.

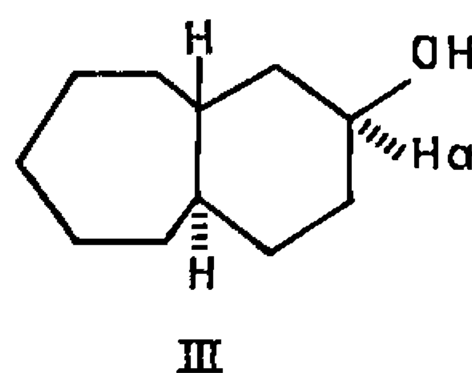
2° Trans-*bicyclo*-[5.4.0] *undécanol*-9β (III). — L'hydrogénation catalytique de la *trans*-bicyclo-[5.4.0] undécanone-9 (VI), en milieu acétique et en présence d'oxyde de platine, conduit au contraire à un mélange liquide des alcools épimères, renfermant 45 % de *trans*-bicyclo-[5.4.0] undécanol-9β (III) F 76° et 55 % de son stéréoisomère (II) F 46°, qu'on sépare par chromatographie en phase gazeuse.

Les mélanges précédents d'alcools épimères chauffés en présence de sodium fournissent exclusivement le *trans* - bicyclo - [5.4.0] undécanol-9α (II) F 46°.

3° *Configuration et conformation des* trans-*bicyclo*-[5.4.0] *undécanols*-9. — Les configurations α (II) et β (III) que nous attribuons aux *trans*-bicyclo-[5.4.0] undécanols-9, résultent de l'étude de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire et infrarouge.



II



III

La résonance magnétique nucléaire révèle, en effet, que l'alcool α (II) présente un proton H *a* axial fortement couplé (6,42 τ, largeur de bande à mi-hauteur : 21 ± 2 c. p. s.), caractère que ne manifeste pas son épimère (III) de configuration β (5,92 τ, largeur de bande à mi-hauteur : 7 ± 0,5 c. p. s.).

La spectrométrie infrarouge met également en évidence le caractère équatorial marqué de l'alcool α (II) comme en témoigne la triple bande d'absorption ν(C—O) (1053, 1032 et 1017 cm^{-1}) qui n'apparaît pas pour son stéréoisomère (III) de configuration inverse. Ce dernier présente, par contre, une bande axiale très intense ν(C—O) à 987 cm^{-1}.

Les résultats de cette étude sont confirmés, en outre, par l'orientation stérique de la réduction de la cétone (VI) et par l'épimérisation totale de l'alcool β (III) en son stéréoisomère α (II).

Les données spectrales précédentes laissent penser que, dans l'édifice moléculaire des *trans*-bicyclo-[5.4.0] undécanols-9, l'influence du cycle heptanique sur la conformation du cyclohexane fonctionnel diffère quelque

peu de celle du cyclopentane ou du cyclohexane dans les séries *trans*-perhydrindanique ([6]) et *trans*-décalinique [([4]), ([5])]. Dans ces composés [(II), (III)], le noyau cyclohexanique tendrait à prendre la conformation qu'il présente chez les cyclohexanols monosubstitués ([5]).

(*) Séance du 11 juillet 1966.

([1]) R. GRANGER, H. ORZALESI et J. P. CHAPAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 190.
([2]) R. GRANGER, H. ORZALESI et J. P. CHAPAT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 597.
([3]) R. GRANGER, H. ORZALESI et J. P. CHAPAT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4995.
([4]) H. FELTKAMP, N. C. FRANKLIN et W. KRAUS, *Ann.*, 683, 1965, p. 75.
([5]) W. HUCKEL et Y. RIAD, *Ann.*, 637, 1960, p. 33.
([6]) R. GRANGER, et J. P. GIRARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1704.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie de Montpellier, Hérault.*)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-TROISIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : SEPTEMBRE-OCTOBRE 1966

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1966

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la température sur le déplacement chimique de résonance magnétique nucléaire du proton de SH. Étude de mélanges de thiols.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Rousselot**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude du déplacement chimique R. M. N. δ_{SH} de *thiols aliphatiques* RSH, purs ou dilués, *en fonction de la température*, confirme nos résultats antérieurs sur le degré d'autoassociation et sur la complexation de ces thiols [(1), (2)]. L'étude de δ_{SH} *de mélanges binaires de thiols* à température ordinaire, en fonction de la fraction molaire, met en évidence les variations de l'autoassociation liées à l'allongement ou à la ramification de la chaîne.

Dans un travail antérieur [(1), (2)], nous avons étudié la R. M. N. de quelques thiols aliphatiques à température ordinaire; le déplacement chimique δ_{SH} avait été mesuré soit dans des solvants « désassociants », soit dans des solvants « complexants » : les premiers permettant d'établir l'existence de faibles liaisons SH...S correspondant à une autoassociation des thiols, les seconds créant des complexations du type SH...B (B hétéroatome du solvant). Dans la présente Note, nous examinons les liaisons intermoléculaires des thiols en étudiant la variation de δ_{SH}, d'une part en fonction de la température dans des thiols purs ou dilués, d'autre part dans des mélanges binaires de thiols à température ordinaire.

Les mesures ont été effectuées à 60 MHz (Varian A 60 avec dispositif à température variable) repère interne : tétraméthylsilane, de -50 à $+70$°C. La température est repérée en utilisant les courbes d'étalonnage $\Delta\delta = f(T)$ de l'éthylène-glycol ou du méthanol selon le domaine de température examiné.

1. Variation de δ_{SH} en fonction de la température. — A. *Thiols purs.* — La figure 1 donne les variations du déplacement chimique δ_{SH} en fonction de la température (t°C) pour les méthane, éthane, *n*-propane, *i*-propane et tertiobutane thiols. La raie de SH, comme celle de OH [(3), (4), (5)], se déplace vers les champs forts lorsque T croît; cet effet est de même sens que celui dû à la dilution dans un solvant « inerte », c'est-à-dire d'une *désassociation.* Dans la limite de précision des mesures ces courbes sont linéaires. La variation $\Delta\delta$ en fonction de la température peut ne pas être due uniquement à un déplacement de l'équilibre de désassociation (6). Cependant, on constate que dans le cas des thiols ($\Delta\delta$ à 55°C étant pris comme zéro arbitraire, *fig.* 2), l'effet de la température *confirme l'ordre d'autoassociation* proposé à partir des courbes $\delta_{SH} = f(c)$ dans un solvant inerte (1). Les pentes des droites $\Delta\delta/\delta t$ (en hertz par degré) sont respectivement : $0{,}16_0$, $0{,}11_5$, $0{,}10_0$, $0{,}09_5$ et $0{,}06_7$ pour les méthane, éthane, *n*-propane, *i*-propane et tertiobutane thiols.

B. *Thiols + solvant basique.* — Nous donnons (*fig.* 3 et 4) les variations, en fonction de la température, de δ_{SH} dans les mélanges


(*a*) $CH_3SH + [(CH_3)_2N_3]PO$,

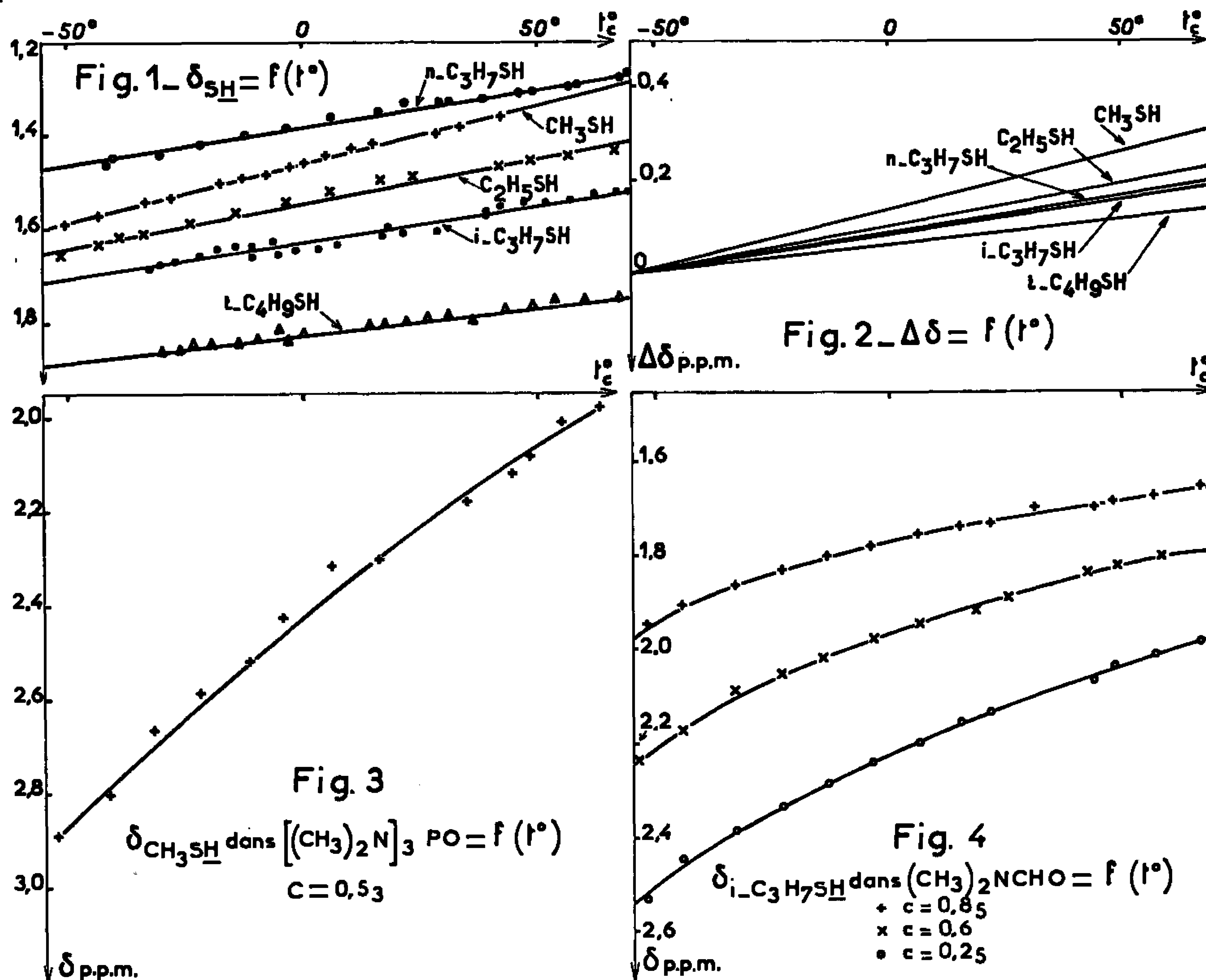
et


(*b*) *i*-$C_3H_7SH + (CH_3)_2NCHO$ ($c_1 = 0,8_5$, $c_2 = 0,6$, $c_3 = 0,2_5$.)

Dans les deux cas, lorsque la température augmente, δ_{SH} est déplacé vers les champs forts [(7) à (10)] c'est-à-dire dans le sens d'une diminution de la complexation


$$RSH + B \rightleftharpoons RSH\ldots B.$$

Le déplacement chimique varie par exemple, entre — 50 et + 50°C de $0{,}80.10^{-6}$ pour (*a*) et de 0,47, 0,39 et $0{,}26.10^{-6}$ pour (*b*) aux concen-



trations c_1, c_2, c_3. L'origine de ces variations $\Delta\delta = f(T)$ peut être complexe : outre la modification de l'équilibre de complexation, il peut intervenir, aux concentrations utilisées, un déplacement de l'équilibre de désassociation ou l'effet éventuel de la température sur le déplacement chimique [(8), (9)].

2. Déplacement chimique dans des mélanges de thiols. — Nous avons étudié les déplacements δ_{SH} et $\delta_{SH'}$ dans des mélanges binaires de thiols RSH et R'SH' en fonction de la fraction molaire. Dans tout le

domaine de concentration, les raies SH et SH′ sont individualisées : aucun échange ne se manifeste.

De la figure 5 ([11]), nous tirons les conclusions suivantes : 1° L'éthane thiol est « désassocié » (déplacement vers les champs forts) par le propane thiol ($0{,}05.10^{-6}$); 2° Le propane thiol est « complexé » (déplacement vers les champs faibles) par l'éthane thiol ($0{,}06.10^{-6}$) et, à un degré moindre, par l'isopropane thiol ($0{,}01.10^{-6}$); 3° l'isopropane thiol est désassocié par le tertiobutane thiol ($0{,}06.10^{-6}$) et complexé par le propane

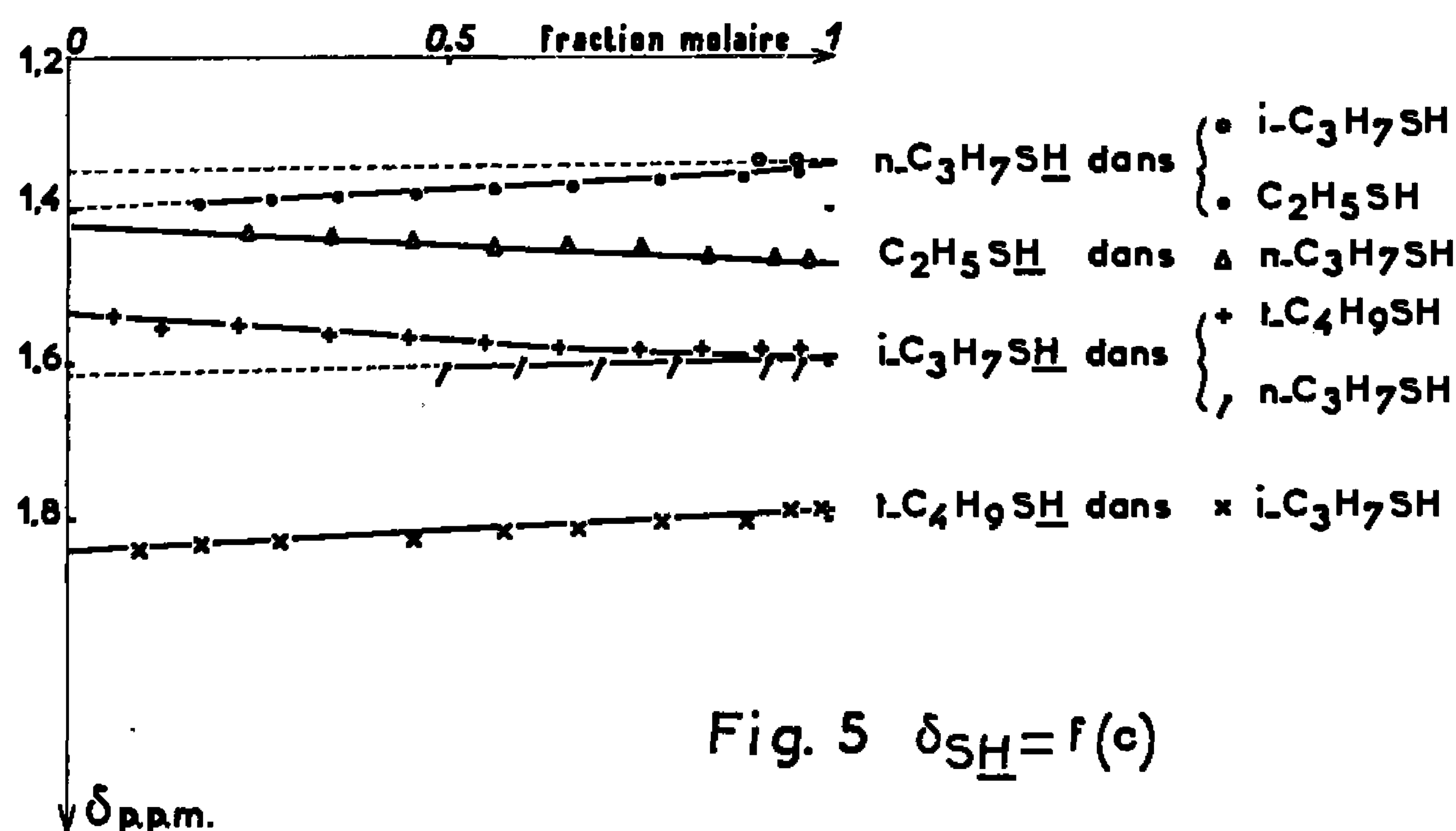


Fig. 5 $\delta_{S\underline{H}} = f(c)$

thiol $0{,}025.10^{-6}$; 4° le tertiobutane thiol est complexé par l'isopropane thiol ($0{,}05.10^{-6}$). En général, RSH est désassocié ou complexé selon que le thiol antagoniste R′SH′ a un nombre d'atomes de carbone plus élevé ou plus faible.

Ces résultats sont en accord avec les diminutions du degré d'autoassociation ([1]) et de complexation ([2]), liées à l'allongement et à la ramification de la chaîne.

(*) Séance du 29 août 1966.

([1]) MM. Rousselot, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 26.

([2]) MM. Rousselot et M. Martin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1445.

([3]) L. W. Reeves, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1684.

([4]) J. C. Davis, K. S. Pitzer et C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1744.

([5]) J. C. Davis et K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 886.

([6]) N. Muller et R. C. Reiter, *J. Chem. Phys.*, 42, n° 9, 1965, p. 3265.

([7]) F. Takahashi et N. C. Li, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2136.

([8]) N. Muller et P. I. Rose, *J. Phys. Chem.*, 69, n° 8, 1965, p. 2564.

([9]) R. Mathur, S. M. Wang et N. C. Li, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2140.

([10]) R. Mathur, E. D. Becker, R. B. Bradley et N. C. Li, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2190.

([11]) Dans certains cas le chevauchement des spectres permet de distinguer le sens et la limite de variation de δ_{SH}, mais non pas de le déterminer avec précision (traits en pointillé, *fig.* 5).

(Laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire et Spectroscopie Hertzienne, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'évolution de la température dans un cube de carbonate de calcium au cours de sa pyrolyse dans un courant d'azote, en enceinte isotherme.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffrédic** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons déjà indiqué que la pyrolyse d'un bloc de carbonate de calcium, effectuée dans un courant d'azote en enceinte isotherme, obéit de façon parfaite à l'équation

$$1 - x^{\frac{1}{3}} = A_0 t + B_0 t^2 + C_0 t^3 \tag{1}$$

dans laquelle x désigne la fraction non décomposée de la matière à l'instant t, c'est-à-dire le rapport $x = m/m_0$ de la masse m de carbonate de calcium présente à cet instant, à la masse initiale m_0. Les coefficients A_0 et C_0 sont positifs mais B_0 est négatif et la fonction du premier membre présente une inflexion.

Nous avons également fait remarquer que pour un bloc cubique d'arête initiale $2a_0$ donnant un noyau cubique de carbonate de calcium d'arête $2a$ à l'instant t, $x = (a/a_0)^3$ et l'on trouve que l'épaisseur globale $2e = 2(a_0 - a)$ de carbonate décomposé à cet instant satisfait à l'équation

$$2e = At + Bt^2 + Ct^3. \tag{2}$$

Comme dans nos essais précédents ([1]), nous avons taillé des cubes d'arête $2a_0 = 19{,}05$ mm et de masse $m_0 = 18{,}434$ g dans du marbre blanc très pur de densité 2,666.

Certains cubes ont été soumis à la pyrolyse dans une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique. Ils ont été portés à 873°C dans un courant de gaz carbonique, pour éviter toute décomposition, jusqu'à l'équilibre thermique, puis, à l'instant initial $t = 0$, le courant de gaz carbonique a été remplacé par un courant d'azote de 25 l/h environ, suffisant pour balayer le gaz carbonique contenu dans la thermobalance et celui que donne la pyrolyse de l'échantillon. Le thermogramme enregistré montre que la vitesse de décomposition est la plus grande à l'instant initial et vaut $1{,}744.10^{-3}$ g/s : elle est presque six fois moindre que dans le vide, toutes choses égales d'ailleurs.

A partir du thermogramme, l'équation (1) permet de calculer $2e$ à divers instants t. On peut ensuite calculer les coefficients A, B et C de l'équation (2) par la méthode des moindres carrés. Nous avons obtenu : $A = 66{,}0009.10^{-3}$, $B = -13{,}3402.10^{-5}$ et $C = 27{,}2873.10^{-8}$, en exprimant e en millimètres et t en minutes. L'intervalle de confiance avec lequel $2e$ peut être calculé au moyen de l'équation (2) vaut 0,200 mm au seuil de probabilité 0,05.

La figure 1 représente l'équation (2) avec les coefficients donnés ci-dessus. Ceux-ci sont nettement inférieurs aux coefficients correspondants de la même équation relative à la pyrolyse effectuée dans le vide [1] : c'est dire que la pyrolyse est moins rapide dans un courant d'azote que dans le vide.

D'autres cubes ont été soumis à la pyrolyse de la même manière, dans un autre four, après avoir été préparés pour la mesure des températures internes, comme dans nos expériences précédentes effectuées sous vide [1]. Chaque cube a été creusé de quatre cavités de 0,7 mm de diamètre et d'une profondeur égale à $a_0 = 9{,}52$ mm. Leur axe est parallèle à une même arête. Elles ont été percées à des distances e_i d'une face du cube :

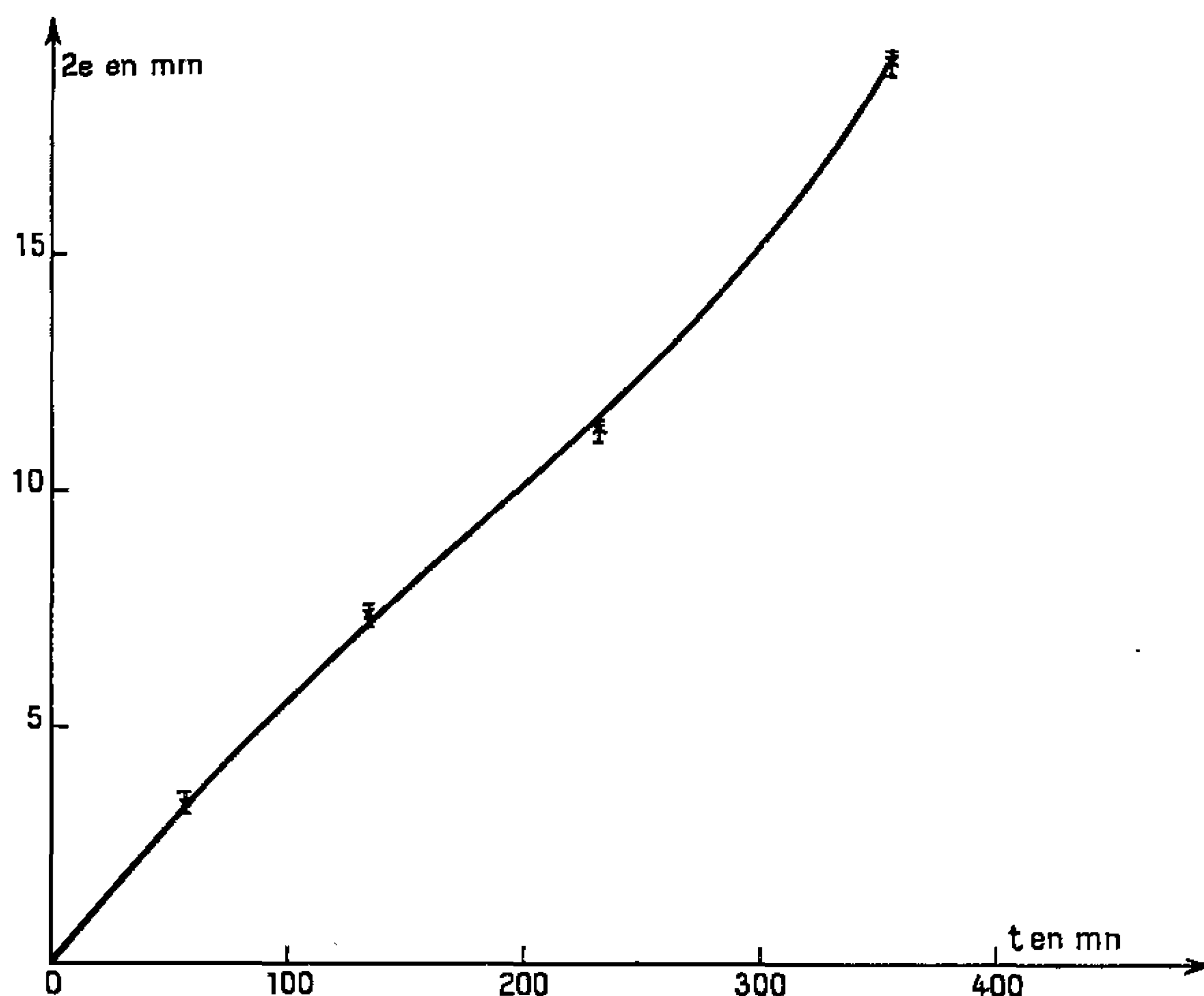


Fig. 1. — Variations de l'épaisseur 2 *e* de carbonate de calcium décomposé en fonction du temps *t*.

$e_1 = 1{,}7$ mm, $e_2 = 3{,}7$ mm, $e_3 = 5{,}6$ mm et $e_4 = 9{,}52$ mm. Dans ces cavités ont été logés des thermocouples chromel-alumel, protégés par une gaine d'acier réfractaire de 0,5 mm de diamètre extérieur. Un cinquième thermocouple est placé contre la surface du cube et un sixième, dans la zone isotherme du four, près du cube. Les six f. é. m. des thermocouples sont enregistrées simultanément en fonction du temps *t*. La figure 2 donne les variations de la température θ_i du point où se trouve le thermocouple *i* en fonction de *t*. Cette figure permet de faire différentes remarques.

1° Dès le début de la pyrolyse, la température interne du cube décroît de près de 15°C, celle de sa surface de 6°C et celle du four de 2,5°C.

Ces diverses chutes de température sont bien moins importantes que les chutes correspondantes observées lorsque la pyrolyse est effectuée dans le vide. En particulier, nous avions observé une chute de 85°C pour la température centrale dans la pyrolyse sous vide. Or, le rapport de ces deux abaissements $85 : 15 = 5{,}67$ est le même que celui des vitesses

initiales correspondantes $9{,}899.10^{-3}/1{,}744.10^{-3} = 5{,}67$. Ce résultat permet de penser que la vitesse initiale de décomposition est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée dans la pyrolyse.

2° Pendant la pyrolyse, la température des quatre thermocouples internes augmente régulièrement et rejoint celle de la surface externe du cube après la fin de la thermolyse. L'interprétation de ce phénomène est identique à celle que nous avons déjà donnée (1).

On notera toutefois que les courbes de la figure 2 représentant respectivement les variations de θ_1, θ_2, θ_3 et θ_4 s'entrecroisent de façon assez complexe. On n'a plus ici constamment $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3 > \theta_4$ comme dans la pyrolyse effectuée dans le vide (1). Ces diverses températures sont aussi bien plus voisines au même instant.

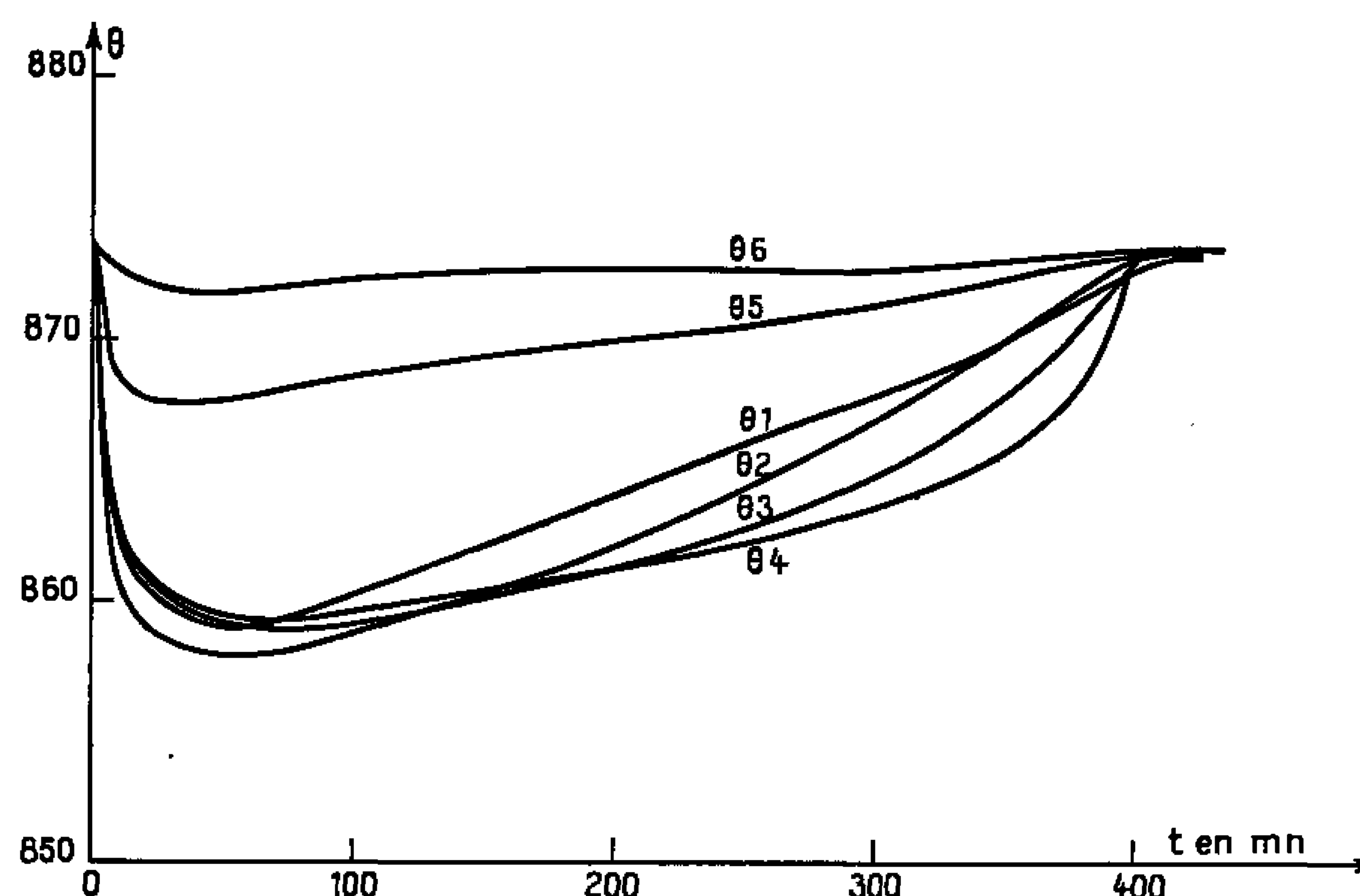


Fig. 2. — Variation de la température Celsius θ en fonction du temps t. θ_6 est la température du four près de l'échantillon; θ_5, celle de la surface du cube et θ_4, celle de son centre. θ_1, θ_2 et θ_3 sont les températures internes mesurées sur la normale au centre d'une face du cube à 1,7, 3,7 et 5,6 mm respectivement de cette face.

Le tableau I donne la valeur des diverses grandeurs m, x, t et θ affectée de l'indice i (celui-ci valant 1, 2, 3 ou 4) à l'instant t_i où la pyrolyse atteint le thermocouple i. Ces valeurs sont déduites le plus directement possible des courbes expérimentales. Les points correspondants sont indiqués sur la figure 1.

TABLEAU I.

$2e_i$ (mm).	m_i (g).	x_i.	t_i (mn).	θ_i (°C).
$2e_1 =$ 3,40	10,221	0,5544	57,12	859
$2e_2 =$ 7,40	4,216	0,2287	135,5	860
$2e_3 =$ 11,20	1,290	0,0700	232,0	862
$2e_4 =$ 19,05	0	0	354,8	866

D'autre part, si l'on porte θ_i en ordonnée et t_i en abscisse pour les quatre couples de valeurs du tableau I, on constate (*fig.* 3) que les quatre points

représentatifs se placent sur une parabole d'axe vertical ayant pour équation :

$$\theta = A_1 + B_1 t + C_1 t^2 \qquad (3)$$

et dont les coefficients, calculés par la méthode des moindres carrés, valent $A_1 = 858{,}40$, $B_1 = 69{,}7342 \cdot 10^{-4}$ et $C_1 = 40{,}7866 \cdot 10^{-6}$. L'inter-

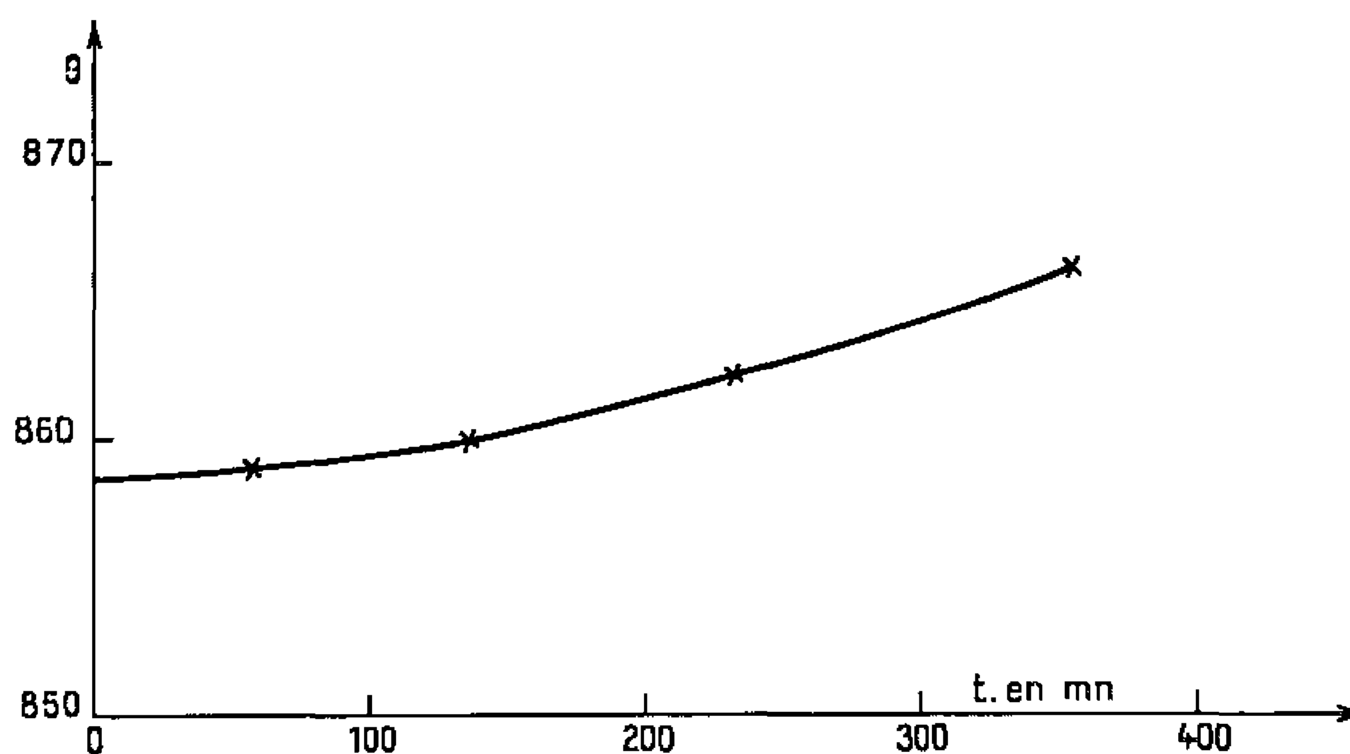


Fig. 3. — Variations de la température interne du cube sur la normale au centre d'une face *à l'instant où se produit la pyrolyse.*

valle de confiance avec lequel θ est défini au moyen de l'équation (3) vaut 0,187°C au seuil de probabilité usuel de 0,05.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) J.-P. AUFFRÉDIC et P. VALLET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 457.

(*Laboratoire de Chimie générale* A, *Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes. Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation nouvelle des propriétés diélectriques de l'eau liquide en phase condensée et à l'état de dispersion moléculaire dans le dioxanne, en relation avec la polarisation à l'état de vapeur diluée.* Note de M. A. BERNARD LINDENBERG, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que : 1° la polarisation d'orientation volumique de l'eau en phase vapeur p_v, égale à $3(\varepsilon_l - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_\infty + 2)^2$, est encore égale à $(\varepsilon_m - n^2)/(n^2 + 2)^2$ que multiplie $(2\varepsilon_m + n^2)/\varepsilon_m$, ε_l et ε_m étant respectivement la constante diélectrique de l'eau pure et du liquide moléculairement dispersé au sein du dioxanne non polaire, ε_∞ et n^2 les constantes diélectriques d'*induction* correspondantes : 2° le paramètre de corrélation g de Kirkwood-Frohlich signifie le rapport μ_l^2/μ_m^2, du moment dipolaire du liquide pur associé à celui du liquide dispersé non associé.

Nous avons récemment montré [1] que la constante diélectrique ε_l de l'eau (ainsi que des alcools et amides aliphatiques) à l'état de liquide pur se trouve être reliée au moment électrique permanent μ_v à l'état de vapeur (très diluée) par l'équation

$$\text{(I)} \qquad \frac{3(\varepsilon_l - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi N_0 \mu_v^2}{9kT} = p_v,$$

où ε_∞ est la constante diélectrique d'induction qu'on détermine sur le liquide pur en traçant le diagramme de demi-cercle de Cole-Cole dans le domaine des fréquences élevées correspondant aux ondes décimétriques et millimétriques, et dont la valeur s'avère être trois fois environ plus élevée que n_D^2 observée dans les fréquences visibles; N_0 signifiant le nombre de molécules par centimètre cube (quotient du nombre d'Avogadro N et du volume molaire M/d).

En tout état de cause, le membre gauche de l'équation ci-dessus représente le produit de la polarisation *à l'état liquide* $p_l = 4\pi N_0 \mu_l^2/9kT$ par le rapport $(\mu_v/\mu_l)^2$, c'est-à-dire que $p_l(\mu_v/\mu_l)^2 = p_v$. De prime abord, nous avions envisagé [1] p_l comme répondant à $(\varepsilon_l - \varepsilon_\infty)/3$ et le rapport $(\mu_v/\mu_l)^2$ à $9/(\varepsilon_\infty + 2)^2$. Mais peut-être est-il plus conforme à la théorie de Onsager-Frohlich de poser

$$p_l = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_\infty}{9}\,\frac{2\varepsilon_l + \varepsilon_\infty}{\varepsilon_l} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\mu_v}{\mu_l}\right)^2 = \frac{9}{(\varepsilon_\infty + 2)^2}$$

que multiplie $(2\varepsilon_l + \varepsilon_\infty)/3\varepsilon_l$ dans le cas des liquides associés par liaisons H.

D'autre part, l'étude du comportement diélectrique de l'eau en solution diluée dans le dioxanne nous a montré que la constante diélectrique ε_m de l'eau liquide à l'état non associé se conforme à la relation de Onsager, de sorte que nous pouvons écrire

$$\text{(II)} \qquad \frac{(\varepsilon_m - n^2)}{(n^2 + 2)^2}\,\frac{2\varepsilon_m + n^2}{\varepsilon_m} = p_v = \frac{3(\varepsilon_l - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_\infty + 2)^2}.$$

En posant alors

$$p_m = \frac{\varepsilon_m - n^2}{9} \frac{2\varepsilon_m + n^2}{\varepsilon_m} = \frac{4\pi N_0 \mu_m^2}{9kT},$$

le moment dipolaire de l'eau sous ses trois états se trouve être relié par l'équation

$$\frac{\mu_l^2}{(\varepsilon_\infty + 2)^2} \frac{2\varepsilon_l + \varepsilon_\infty}{3\varepsilon_l} = \frac{\mu_m^2}{(n^2+2)^2} = \frac{\mu_v^2}{9}.$$

La grandeur ε_m a été estimée par la mesure de l'incrément diélectrique $\Delta\varepsilon$(= ε *mélange* — ε *dioxanne*) que détermine l'addition au dioxanne de faibles quantités d'eau; il s'avère alors que $\Delta\varepsilon/w_e$ demeure constant jusqu'à une fraction en poids w_e de l'eau de l'ordre de 0,07 (fraction molaire x_e de 0,2) dans le mélange ([2]). On pose alors

$$\frac{\Delta\varepsilon}{w_e} \frac{\bar{d}_e}{d_d} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi} = \varepsilon_m - \varepsilon_d,$$

où $\bar{d}_e$ est la densité de l'eau à la dilution infinie dans le dioxanne, φ la fraction en volume de l'eau dans le mélange, d_d et ε_d signifiant respectivement la densité et la constante diélectrique du dioxanne pur à la température de l'expérience.

Point à noter, les valeurs de ε_m ainsi dégagées à partir des données de $\Delta\varepsilon/N_e$ ([2]) (tableau ci-dessous) s'avèrent correspondre à la constante diélectrique du liquide dispersé (monomérique) qui aurait néanmoins conservé la densité de l'eau en phase condensée. Les valeurs de n^2 sont ensuite calculées à partir de l'expression de la constante $A = 3{,}9 = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)V_e$ présidant à la détermination du moment électrique μ_v(= 1,85 D) en phase vapeur suivant ([3]), en utilisant de même les densités de l'eau à l'état de liquide pur pour le calcul du volume molaire V_e. Et c'est à l'aide de ces données de ε_m et de n^2 que l'équation (II) se trouve être vérifiée.

$$\varepsilon_m = \frac{\Delta\varepsilon}{w_e} \frac{d_e}{d_d} + \varepsilon_d.$$

TABLEAU

°C.	$\frac{\Delta\varepsilon}{w_e}$.	d_e ([4]).	d_d.	ε_d.	ε_m.	n^2.
30.....	26,00	1,045 01	1,022 29	2,200 5	28,78	1,824 27
40.....	24,82	1,040 79	1,010 95	2,183 5	27,74	1,820 65
50.....	23,75	1,034 21	0,999 61	2,166 5	26,74	1,816 27

Notons encore que la valeur de ε_∞ de l'eau pure, qui est de 5,5 à 30°C, diminue progressivement à la faveur de la dilution avec du dioxanne. A la dilution infinie dans ce solvant non polaire, Smyth et Garg ([5]) extrapolent une valeur de ε_∞ qui serait identique à la constante diélectrique

du dioxanne pur; ceci en prolongeant le tronçon médian quasi rectiligne, situé entre 0,2 et 0,6 x_e, de la courbe de ε_∞ en fonction de la fraction molaire x_e de l'eau dans le mélange. Mais le point correspondant à la concentration de 0,2 x_e ne se trouve plus sur la droite, et à notre sens les résultats des auteurs sont plutôt en faveur d'une variation d'allure sigmoïde de ε_∞ avec x_e; si bien que l'extrapolation à $x_e \to 0$ fournisse une valeur de ε_∞ nettement inférieure à la constante diélectrique du dioxanne pur, correspondant à celle dénotée par n^2 dans ce texte, qu'on déduit de la constante A, opérante en phase gazeuse, en tant que grandeur spécifique de la molécule libre de l'eau.

Enfin, la juxtaposition de la relation formelle de Onsager-Frohlich

$$\frac{(\varepsilon_l - n^2)}{(n^2+2)^2}\,\frac{2\varepsilon_l + n^2}{\varepsilon_l} = p_\nu g_F$$

et de la relation (I) permet d'expliciter le paramètre de corrélation g_F de Frohlich comme répondant à

$$\frac{\varepsilon_l - n^2}{\varepsilon_l - \varepsilon_\infty}\,\frac{(\varepsilon_\infty + 2)^2}{(n^2+2)^2}\,\frac{2\varepsilon_l + n^2}{3\varepsilon_l} \simeq \frac{2(\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(n^2+2)^2}.$$

Une signification physique plus précise revêt toutefois le rapport

$$\frac{\mu_l^2}{\mu_m^2} = \frac{p_l}{p_m} = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_m - n^2}\left[\frac{\dfrac{2\varepsilon_l + \varepsilon_\infty}{\varepsilon_l}}{\dfrac{2\varepsilon_m + n^2}{\varepsilon_m}}\right] \simeq \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_m - n^2},$$

mesurant essentiellement le rapport des constantes diélectriques d'orientation dans le liquide pur associé et dans le liquide dispersé non associé. Pour fixer les idées, g_F calculé à l'aide de nos données montre une valeur de 2,46 à 30°C, le rapport p_l/p_m étant de 2,65 à cette température, en excellent accord du reste avec la valeur de g_K (entre 2,67 et 2,68) observée et calculée par Kirkwood à 25°C, en suivant sa formule et son modèle pour la polarisation d'orientation de l'eau à l'état de liquide pur (6).

(1) A. B. Lindenberg, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1504.
(2) A. R. Tourky, H. A. Rizk et Y. M. Girgis, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 40.
(3) R. Sanger, O. Steiger et K. Gachter, *Helv. Chim. Acta*, 5, 1932, p. 200.
(4) E. Tommila et A. Koivisto, *Kuomen Kem.*, B 21, 1948, p. 18.
(5) S. K. Garg et C. P. Smyth, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2959.
(6) G. Oster et J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 175.

(Laboratoire de Biochimie physique, Institut de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature des groupements de coordination associés à l'aluminium des catalyseurs silice-alumine.* Note (*) de Mlle **Denise Barthomeuf** et M. **Roger Devaux**, transmise par M. Marcel Prettre.

Un traitement chimique approprié permet de séparer deux structures chimiques associées aux aluminium des oxydes mixtes silice-alumine. L'une de ces formes est responsable de l'adsorption chimique d'eau jusque vers 275° et possède des propriétés acides et craquantes; l'autre donne au solide des propriétés comparables à celles d'alumines ou de gels de silice.

La complexité des relations entre les propriétés acides ou catalytiques et la composition des catalyseurs silice-alumine conduit à envisager l'existence dans leur structure de plusieurs formes chimiques associées aux atomes d'aluminium. Danforth ([1]) suppose dans ces solides, la coexistence d'alumine, de cations aluminium et d'anions silicoaluminates. Seuls parmi ces derniers quelques groupements particuliers seraient à la fois acides et actifs en catalyse. Les techniques courantes d'investigation physique ou chimique n'ont pu jusqu'à présent mettre en évidence et relier la présence de ces sites à des propriétés superficielles caractéristiques.

L'appartenance d'un atome d'aluminium à telle ou telle forme chimique implique en particulier pour cet atome un nombre de coordination et un degré d'oxydation parfaitement déterminés. Par comparaison avec les propriétés de certains silicoaluminates cristallisés, des auteurs ([2]) relient l'activité catalytique des silices-alumines amorphes à la présence d'atomes d'aluminium tétracoordonnés. La fluorescence de rayons X permet à Fripiat ([3]) d'évaluer la proportion d'aluminium tétra- et hexacoordonnés dans des silices-alumines de différentes compositions sans qu'il apparaisse de relation quantitative entre ces rapports et les propriétés catalytiques.

Cherchant à isoler par voie chimique les différents groupements associés aux atomes d'aluminium, nous avons été amenés à soumettre un oxyde mixte industriel silice-alumine à 13 % d'alumine, à des traitements acides de plus en plus sévères. Des quantités croissantes d'atomes d'aluminium sont éliminées. Il est alors apparu [([4]), ([5])] que l'acidité et l'activité catalytique dans les réactions de craquage ne décroissent pas avec la teneur des solides en aluminium, mais elles restent sensiblement constantes tant que le catalyseur contient au moins 20 % de son aluminium initial. Ce n'est que pour une attaque acide éliminant progressivement les derniers 20 % d'aluminium que les propriétés acides et catalytiques diminuent puis s'annulent lorsque le solide ne contient plus que de la silice. Ce résultat a été interprété comme caractérisant la présence d'un (ou plusieurs) groupements de coordination autour de l'aluminium, formes A non acides et inactives en catalyse et s'éliminant facilement par l'attaque

chimique; 20 % de l'aluminium de l'oxyde de départ sont au contraire liés à une structure chimique B acide et active, plus résistante au traitement chimique.

Les présents résultats confirment une nette différenciation entre les propriétés chimiques de ces deux types principaux A et B. Ils concernent des thermogravimétries effectuées en montée linéaire de température de 5°/mn sous pression atmosphérique, sur une série de catalyseurs silice-alumine ayant subi une attaque chimique, acide ou non, sans traitement

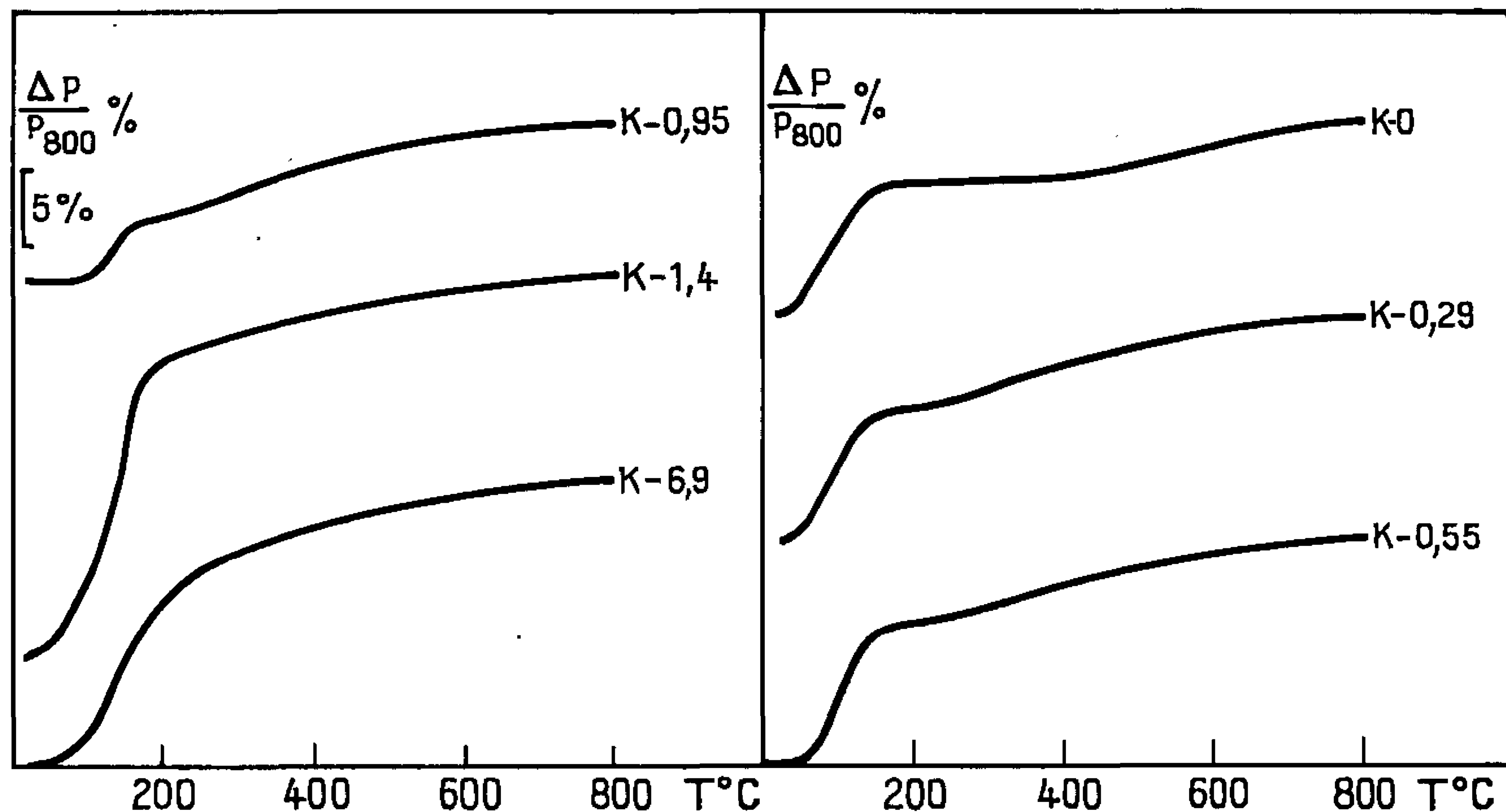


Fig. 1.

thermique préalable. Les caractéristiques des solides obtenus sont reportées dans le tableau I et les courbes de perte de poids sur la figure 1.

TABLEAU I.

Catalyseur.	Teneur en aluminium (%).	Surface spécifique après chauffage à 400° (m^2/g).	Rayon moyen de pores (Å).	$\frac{\Delta P}{P}$ (800°) — $\frac{\Delta P}{P}$ (275°) (%).	$\frac{\Delta P}{P}$ (275°) — $\frac{\Delta P}{P}$ (175°) (%).
K-6,9	6,9	750	22,2	5,87	4,25
K-1,4	1,4	875	20,2	4,25	2,60
K-0,95	0,95	–	–	5,5	1,40
K-0,55	0,55	860	20,1	4,87	1
K-0,29	0,29	740	–	4,87	1
K-0	0	–	–	1,21	0

Les pertes de poids sont calculées par rapport au poids des solides à 800°.

Pour des teneurs en aluminium comprises entre 6,9 et 1,4 % l'allure des courbes est comparable. La partie rectiligne qui apparaît entre 200

et 400° pour l'échantillon K-1,4 se transforme peu à peu, pour les autres solides, en un palier d'autant plus prononcé que la teneur en aluminium est plus faible. Pour ces échantillons contenant de 1,4 à 0 % d'aluminium, une première eau faiblement liée (adsorption physique) est ainsi pratiquement éliminée dès 175° en montée linéaire de température de 5°/mn. L'eau retenue plus fortement n'est ensuite évacuée qu'à partir de 275°. Les quantités désorbées entre 275 et 800° sont très voisines pour tous les échantillons (tableau I).

Ce n'est que par l'élimination des sites de type B des échantillons K-1,4 à K-0 qu'il est possible de différencier sans ambiguïté l'eau adsorbée

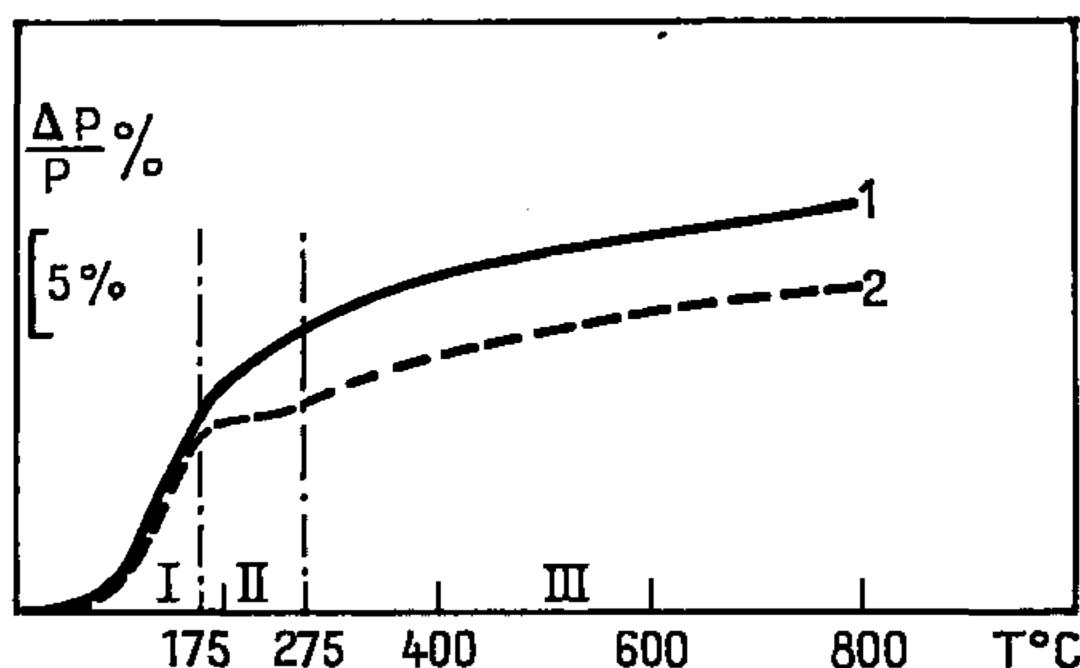


Fig. 2.

Courbe 1 : Silice-alumine non traitée chimiquement.
Courbe 2 : Silice-alumine ayant perdu plus de 80 % de ses atomes d'aluminium.

Domaines de températures

I : Eau adsorbée physiquement.
II : Eau chimiquement liée aux sites actifs et acides.
III : Eau chimisorbée sur des sites peu acides et peu actifs.

physiquement de l'eau chimisorbée. Les poids d'eau désorbés entre 175 et 275° pourraient alors correspondre à la déshydratation de ces centres B puisque leur élimination par une attaque de plus en plus poussée se traduit par une diminution de la perte de poids entre les deux températures, variation très comparable à celle de l'activité catalytique dans le même domaine de composition.

La déshydratation aux températures supérieures à 275° concernerait l'élimination d'eau chimisorbée et des groupes OH liés aux atomes de silicium ou d'aluminium de type A. Le schéma de déshydratation proposé est résumé dans la figure 2.

En conclusion, le traitement chimique effectué sépare deux formes chimiques nettement différentes de sites d'adsorption de l'eau, l'une étant acide et active, l'autre non. Par analogie avec le cas d'argiles et de zéolithes, la structure active pourrait être attribuée à une tétracoordinence de l'aluminium dans l'anion d'un acide aluminosilicique; les groupe-

ments du type A qui incluent des aluminiums cationiques et de l'alumine, peuvent être soit tétra-, soit hexacoordonnés.

Enfin, il est important de préciser que les limites quantitatives déterminées caractérisent actuellement le seul solide étudié. Des oxydes mixtes préparés de façons différentes, de compositions identiques ou non, ayant subi par chauffage (par exemple) des modifications de structure, pourront contenir les différentes formes chimiques en proportions variables.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) J. D. Danforth, *Actes du IIe Congrès International de Catalyse*, Paris, 1960, p. 1271.

(2) I. M. Kolesnikov, G. M. Pantchenkov et V. A. Tulupov, *Zh. Fiz. Khim.*, 8, 1965, p. 1869.

(3) A. Léonard, Sho Suzuki, J. J. Fripiat et C. de Kimpe, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2608.

(4) D. Barthomeuf, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3520.

(5) D. Barthomeuf, M. Perrin, Y. Trambouze et M. Prettre, *Kin. i Kat.*, à paraître.

(*Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon,*
et *Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.,*
39, *boulevard du 11-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la rupture intergranulaire de ferrites au silicium à très bas carbone.* Note (*) de MM. **Georges Odin** et **Claude Goux**, transmise par M. Georges Chaudron.

Par maintien sous vide en phase solide à haute température, on a préparé plusieurs séries de ferrites au silicium à teneur en carbone décroissante. Pour chaque série, il existe une teneur critique en carbone en dessous de laquelle la rupture fragile se fait à l'ambiante par décohésion intergranulaire. L'action du carbone pourrait s'expliquer par son action sur la structure cristallographique des joints de grains.

On connaît de nombreux cas où l'introduction d'oligoéléments, en quantités parfois très faibles, dans des matériaux purs atténue ou même supprime leur tendance à la fragilité intergranulaire : addition de cuivre, argent ou chrome supprimant la fragilité des alliages Al-Zn ou Al-Zn-Mg (1);

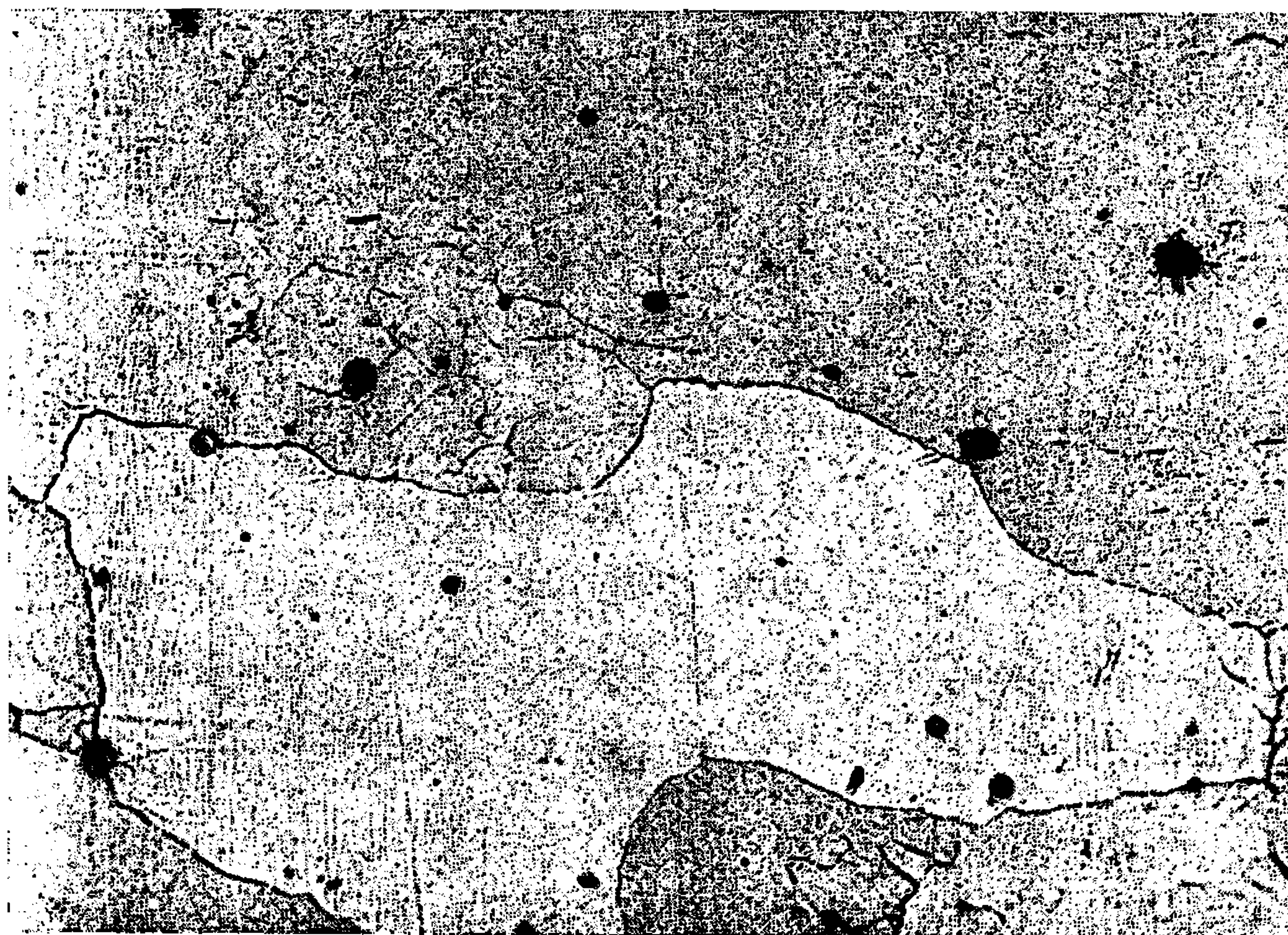


Fig. 1. — Acier à 4,65 % de silicium et 65.10^{-4} % de carbone avant décarburation. (G × 250.)

influence de la teneur globale en impuretés sur l'importance de la fragilisation de l'aluminium par le mercure (2); influence bénéfique du carbone dans plusieurs cas de fragilité intergranulaire du fer et d'alliages purs à base de fer [(3), (4)].

A la suite de ces travaux, nous avons été amenés à déterminer avec précision l'influence de la teneur en carbone sur la tendance à la décohésion intergranulaire dans des ferrites contenant de 0 à 6 % de silicium. Élaborés comme nous l'avons indiqué précédemment (5), les alliages utilisés contenaient au départ entre 60 et 100.10^{-4} % de carbone. Par maintien

sous vide en phase solide à haute température, nous avons pu obtenir une décarburation importante dans de tels aciers. La teneur en carbone la plus faible qui ait été obtenue est de 9.10^{-4} %. Comme on peut le voir sur les figures 1 et 2, la décarburation produit une modification de l'aspect micrographique des joints de grains : avant décarburation les joints sont sinueux, alors qu'ils sont nets et réguliers après décarburation.

Pour chaque acier décarburé, nous avons tracé la courbe, dite « de transition », de la résilience en fonction de la température d'essai. Les éprouvettes utilisées étaient du type U. F. Les essais étaient effectués après trempe à l'eau à 800°C.



Fig. 2. — Acier de la figure 1, après décarburation sous vide de 20 h à 1350°C. Teneur finale en carbone : 10.10^{-4} %. (G × 150.)

L'examen des faciès de rupture fragile à température ambiante permet de mettre en évidence deux types de ferrites décarburées. Certains aciers montrent un faciès de clivage intracristallin, comme les ferrites non décarburées. Dans d'autres cas, au contraire, la rupture fragile se produit par décohésion intergranulaire. L'appartenance des ferrites décarburées à l'un ou l'autre type est déterminée par leur teneur en carbone, comme le montre la figure 3. Pour chaque teneur en silicium, il existe une teneur critique en carbone en dessous de laquelle la rupture fragile se produit par décohésion intergranulaire. Les valeurs de cette teneur critique sont décroissantes quand la teneur en silicium augmente.

Dans une ferrite contenant 2 % de silicium et 20.10^{-4} % de carbone, dont la rupture fragile se produisait par décohésion intergranulaire, nous avons réintroduit du carbone. Après recarburation, la teneur moyenne

en carbone dans cet échantillon était de 180.10^{-4} % et la rupture fragile se produisait à nouveau par clivage intracristallin. Le phénomène observé est donc réversible.

Ainsi, les alliages Fe-Si de très basse teneur en carbone présentent, à l'ambiante, un phénomène de rupture intergranulaire. L'introduction d'une faible quantité de carbone fait disparaître la cassure intergranulaire; parallèlement, la résilience du métal est améliorée. Cependant, lorsque la teneur en carbone croît au-delà de la valeur strictement nécessaire à la disparition des ruptures intergranulaires, les propriétés mécaniques se détériorent de nouveau : ce dernier phénomène est analogue à celui qui

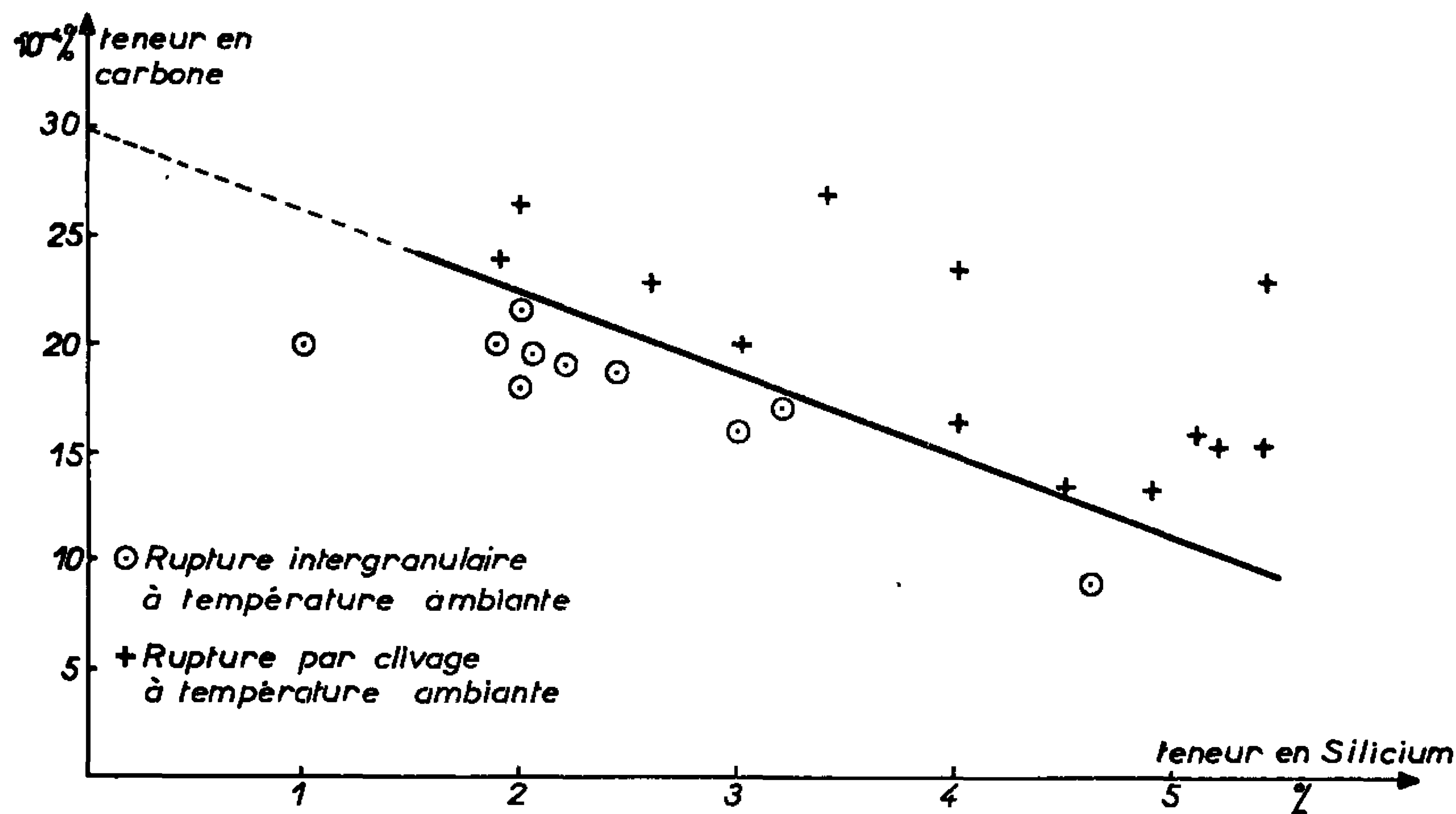


Fig. 3. — Teneur critique en carbone en fonction de la teneur en silicium.

a été mis en évidence dans les ferrites au chrome ([6]). Dans le cas des ferrites au silicium on a observé par exemple que l'accroissement de la teneur en carbone pouvait augmenter la température de transition de 50°C tandis que la résilience maximale diminuait de 5 daJ/cm².

Les résultats précédents, obtenus avec des alliages élaborés à l'air puis décarburés par traitement sous vide, ont été complètement confirmés à l'aide d'alliages préparés sous vide et contenant directement les faibles quantités de carbone désirées. Nous avons montré précédemment ([5]) que, dans les ferrites au silicium étudiées, il n'y a plus de carbures en quantité notable pour des teneurs en carbone inférieures à 75.10^{-4} %. La fragilisation observée sur les ferrites à bas carbone n'est donc pas due à la présence de carbures intergranulaires, ce qui a d'ailleurs été confirmé par l'examen des surfaces de décohésion intergranulaire par microfractographie ([7]).

D'autre part, la relation entre la teneur en silicium et la teneur critique en carbone, montre que, dans le cas étudié, l'apparition de la fragilité intergranulaire est sous la dépendance du carbone; la modification du

faciès de rupture par recarburation du métal en est une preuve supplémentaire. Nous avons alors émis l'hypothèse que, dans certains matériaux, les joints de grains de structure régulière ont une faible cohésion. On sait en effet, à la suite d'études récentes [(2), (8), (9)], que dans les matériaux purs, les joints de grains ont probablement une structure cohérente. Dans un alliage Fe-Si sans carbone, par exemple, la structure cristallographique des joints serait régulière et périodique. Cette structure implique l'existence de contraintes internes, localisées dans le joint et qui abaissent sa cohésion. Quand on introduit du carbone dans un tel alliage, une partie vient se fixer dans les joints. La présence d'atomes de carbone relâcherait alors les contraintes internes selon un processus analogue à l'interaction entre une dislocation et son nuage de Cottrell. La cohésion du joint se trouverait alors renforcée.

Nous pensons donc que, dans le cas de certains matériaux purs, la fragilité intergranulaire, qui a presque toujours été liée jusqu'alors à la présence dans le joint, soit de précipités, soit d'impuretés ségrégées, pourrait également être intrinsèque.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) J. Herenguel, *Rev. Met.*, 44, 1947, p. 77.
(2) C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 769.
(3) J. R. Low et R. G. Feustel, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 185.
(4) B. E. Hopkin et H. R. Tipler, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 757.
(5) G. Odin et C. Goux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 513.
(6) J. Hochmann, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2150.
(7) Les examens par microfractographie ont été réalisés dans les Laboratoires de l'I. R. S. I. D.
(8) C. Goux, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 111.
(9) M. Biscondi et C. Goux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2806.

(*École des Mines,*
158 bis, cours Fauriel, Saint-Étienne, Loire.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la microstructure des polyisoprènes préparés par amorçage radiochimique.* Note (*) de MM. **André Hinschberger** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

On a trouvé que la microstructure des polyisoprènes préparés par amorçage radiochimique varie avec le débit de dose. Cette variation est une preuve directe de la coexistence de deux mécanismes de polymérisation radiochimique, l'un radicalaire et l'autre cationique.

Les résultats de la cinétique de la polymérisation radiochimique de l'isoprène peuvent être expliqués par la coexistence d'un mécanisme de polymérisation radicalaire à terminaison bimoléculaire et d'un mécanisme de polymérisation cationique à terminaison monomoléculaire subsistant seul aux basses températures [(1) à (4)]. En effet, la loi expérimentale de variation de la vitesse de polymérisation radiochimique V_p de l'isoprène en fonction du débit de dose I est de la forme

$$V_p = a I^{\frac{1}{2}} + b I,$$

où a et b sont des coefficients fonction de la température.

Si cette hypothèse est correcte, la contribution du mécanisme cationique doit augmenter avec le débit de dose et cette augmentation doit se traduire par une variation de la microstructure des mélanges de polyisoprènes résultant des deux mécanismes de polymérisation.

Il faut toutefois que les différences entre les microstructures des deux types de polyisoprène soient importantes pour que l'effet attendu soit mesurable. On sait, à ce sujet, que la microstructure des polyisoprènes obtenus par voie cationique est pratiquement indépendante de la température de polymérisation : elle est caractérisée par un taux important d'additions 1.4-*trans* et par l'absence d'addition 1.4-*cis* (5). Les deux autres modes d'addition sont un peu mieux représentés que dans les polyisoprènes obtenus par voie radicalaire. Dans ces derniers, les proportions d'additions 1.2 et 3.4 sont peu sensibles aux variations de température. Par contre, le taux des additions 1.4-*cis* tend à s'annuler au profit du taux des additions 1.4-*trans* quand la température de polymérisation décroît.

On peut, dès lors, prévoir que l'existence de l'effet du débit de dose sur la microstructure des polyisoprènes obtenus par voie radiochimique doit être d'autant plus facile à caractériser que l'irradiation aura été faite à une température plus élevée, cet effet devant affecter surtout le taux d'additions 1.4-*cis*.

Dans la première Note déjà citée (1), nous avions déterminé les valeurs des coefficients a et b pour différentes températures d'irradiation. En

exprimant V_p en moles.l^{-1}.s^{-1} et I en rad.s^{-1}, les valeurs de a et b obtenues pour — 78, 0 et 40°C sont les suivantes :

Températures (°C).	*a*.	*b*.
40	$20,1.10^{-8}$	$1,15.10^{-8}$
0	2,4 »	1,13 »
— 78	0 »	1,17 »

Connaissant ces valeurs, il est alors possible d'évaluer en fonction de I les contributions des deux mécanismes de polymérisation à chacune de ces températures.

Les résultats donnés dans le tableau I ont été calculés pour les valeurs de I qui seront utilisées par la suite. Notons que ce calcul suppose qu'aux débits de dose élevés, les réactions de terminaison des chaînes radicalaires par des radicaux primaires restent négligeables.

TABLEAU I.

Température (°C).	Débits de dose (rad.s^{-1}).	Contribution radicalaire (%).	Contribution ionique (%).	Taux d'additions 1.4-*cis* (%).
40	4,7	89	11	23
	7,2	87	13	22
	273	51	49	13
0	2,7	56	44	8
	18,5	33	67	5
	248	12	88	2
— 78	Tous débits de dose	0	100	0

On voit sur ce tableau que les polyisoprènes obtenus aux plus faibles valeurs de I, à chaque température d'irradiation, contiennent respectivement 0, 56 et 89 % de polyisoprène radicalaire.

En prenant chacune de ces compositions comme référence, la composition du polyisoprène obtenu à — 78°C étant celle du polyisoprène cationique, il est possible d'évaluer finalement l'importance attendue de l'effet de I sur le taux des additions 1.4-*cis* aux diverses températures d'irradiation. Ces résultats sont aussi portés sur le tableau I. Ils montrent que l'effet recherché doit être mesurable à 40°C, compte tenu de la précision des méthodes d'analyse de la microstructure des polyisoprènes par spectrométrie d'absorption infrarouge et R. M. N.

Résultats expérimentaux. — Le monomère a été irradié, après dégazage sous vide poussé, dans deux domaines de débits de dose : $2 < I < 30$ rad.s^{-1} (source en Co 60 de 600 Ci du laboratoire) et $240 < I < 280$ rad.s^{-1} (source en Co 60 de 10 000 Ci du C. E. A. à Saclay). La détermination de la microstructure des polyisoprènes a été faite immédiatement après évaporation du monomère en excès, sans addition d'antioxydant.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par spectrométrie infrarouge grâce à l'emploi de la méthode de Ciampelli et coll. (6), méthode dont nous avions précédemment (1) souligné l'intérêt pour la détermination de la microstructure des polyisoprènes synthétiques où les quatre modes d'addition du monomère sont représentés. Les moyennes des résultats sont groupées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Température (°C).	Débits de dose (rad.s⁻¹).	1.2 (%).	3.4 (%).	1.4-*cis* (%).	1.4-*trans* (%).
40	4,7	6 ± 2	8 ± 2	23 ± 3	64 ± 3
	7,2	6 ± 2	9 ± 2	21 ± 3	64 ± 3
	273	6 ± 2	9 ± 2	17 ± 3	68 ± 3
0	2,7	6 ± 2	8 ± 2	8 ± 5	78 ± 5
	18,5	8 ± 2	11 ± 2	ε < 5	77 ± 5
	248	8 ± 2	10 ± 2	ε	77 ± 5
— 78	4,3	8 ± 2	12 ± 2	ε	80 ± 5
	17,3	9 ± 2	12 ± 2	ε	79 ± 5
	248	8 ± 2	12 ± 2	ε	80 ± 5

On voit que la diminution du taux des additions 1.4-*cis* est effectivement mesurable à 40°C et que son importance est en bon accord avec ce qu'on pouvait attendre des calculs basés sur l'expression de V_p. Comme nous l'avions aussi prévu, les résultats sont moins nets à 0°C et aucune variation de microstructure avec le débit de dose n'est décelable à — 78°C.

Ces expériences apportent ainsi la preuve directe de la coexistence des mécanismes de polymérisation radicalaire et cationique au cours de l'irradiation de l'isoprène par les rayonnements ionisants.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) A. Hinschberger et J. Marchal, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2327.
(2) Y. Tabata, R. Shimozawa et H. Sobue, *Isotopes and Radiation*, 3, 1960, p. 373; *J. Polymer Sc.*, 54, 1961, p. 201.
(3) J. Grosmangin, B. Besançon et J. Maurin, *VIe Congrès Mondial du Pétrole*, Francfort-sur-le-Main, 1963.
(4) A. Hinschberger, *Thèse*, Strasbourg, 1966.
(5) W. S. Richardson et A. Sacher, *J. Polymer Sc.*, 10, 1963, p. 353.
(6) F. Ciampelli, D. Morero et M. Cambini, *Makromol. Chem.*, 61, 1963, p. 250.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* Li_2O-MoO_2 *entre* 800 *et* 1100°C. Note de MM. **Claude Fouassier** et **Jean-Maurice Reau**, transmise par M. Paul Pascal.

L'étude du système Li_2O-MoO_2 par synthèse des oxydes entre 800 et 1000°C laisse apparaître un composé défini $Li_4Mo_5O_{12}$ et une solution solide de compositions limites Li_2MoO_3 et $Li_6Mo_2O_7$. Une étude sur spectre de poudre a permis de les indexer dans le système monoclinique par analogie avec Li_2SnO_3. A 1100°C, Li_2MoO_3 et $Li_4Mo_5O_{12}$ forment à leur tour une série continue de cristaux mixtes.

Alors qu'on connaît de nombreux composés oxygénés ternaires du molybdène tétravalent et d'éléments divalents, les molybdites alcalins ont fait l'objet d'un nombre restreint de publications. Au cours de ce travail, nous avons eu connaissance d'une étude du système Li_2O-MoO_2 effectuée par P. H. Hubert (1), qui signale l'obtention d'un molybdite de composition proche de $Li_2Mo_2O_5$, et tout récemment d'un Mémoire de Ch. Gleitzer (2), qui obtient par action sous vide de Li_2CO_3 sur MoO_2, suivie d'un recuit en tube scellé entre 800 et 1000°C, deux phases de composition $Li_2Mo_2O_5$ et Li_2MoO_3.

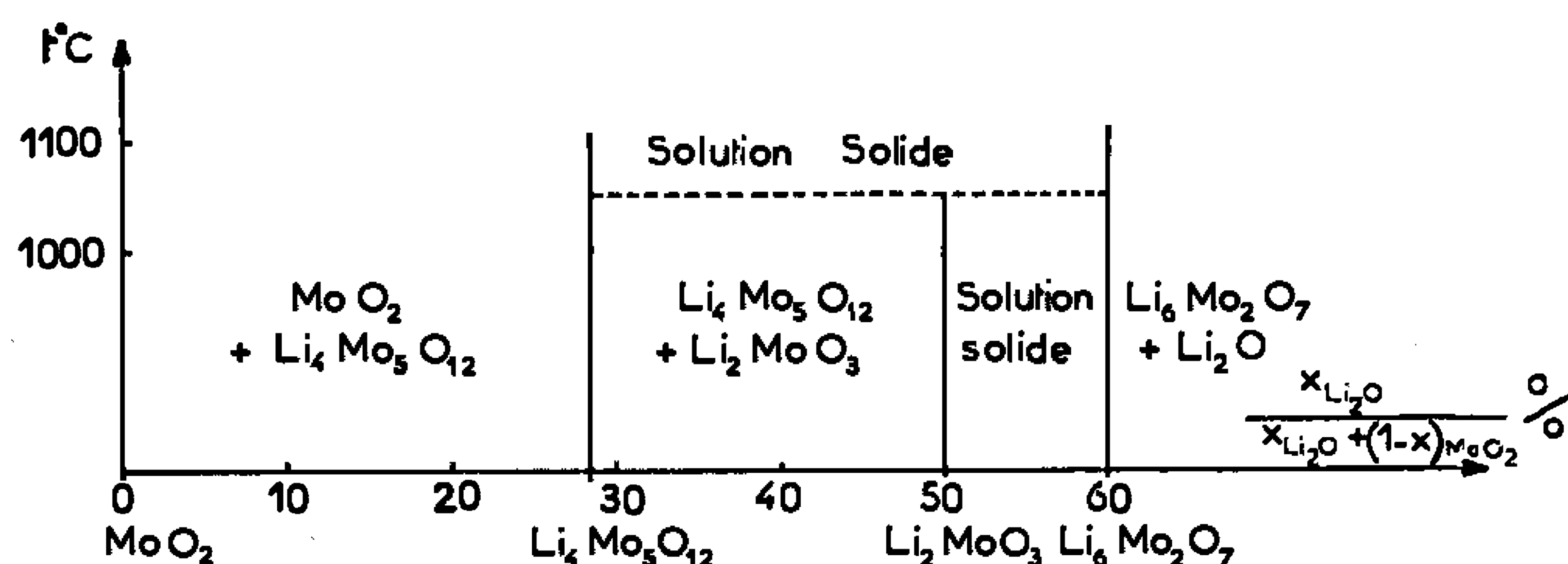


Fig. 1.

Nous avons exploré la totalité du système Li_2O-MoO_2 entre 800 et 1100°C. Les constituants de départ sont l'oxyde Li_2O préparé par oxydation du lithium suivant la méthode de R. Kohlmuller (3) et le bioxyde MoO_2 obtenu par réduction de MoO_3 sous courant d'hydrogène à 450° pendant 36 h.

Dans une première phase de ce travail, le mélange des oxydes Li_2O et MoO_2, après avoir été homogénéisé en boîte ultra-sèche, est porté 24 h à une température comprise entre 800 et 1000°C dans une bombe en fer scellée sous vide. Les phases obtenues se présentent sous forme de poudres noires, hygroscopiques, qu'il faut manipuler à l'abri de l'air pour éviter tout risque d'hydrolyse ou d'oxydation. L'analyse radiocristallographique a permis d'identifier, pour une valeur 0,40 du rapport moléculaire $n = Li_2O/MoO_2$, un composé ternaire de formule $Li_4Mo_5O_{12}$, et pour $1 < n < 1{,}50$ une solution solide dont les compositions limites sont Li_2MoO_3 et $Li_6Mo_2O_7$ (*fig.* 1).

La formule $Li_4Mo_5O_{12}$ est mise en évidence par disparition dans le diagramme de diffraction X du spectre de MoO_2, dont la raie la plus intense est habituellement visible pour de faibles taux de composition; le spectre de la solution solide apparaît dès $n = 0,50$ sur les enregistrements spectrogoniométriques de grande sensibilité.

Les spectres Debye-Scherrer obtenus sont identiques, que les produits de réaction soient trempés ou soumis à des refroidissements lents.

Les mêmes phases ont été obtenues par action du carbonate de lithium sur MoO_2 à 1000°, sous courant d'argon rigoureusement sec. La réduction

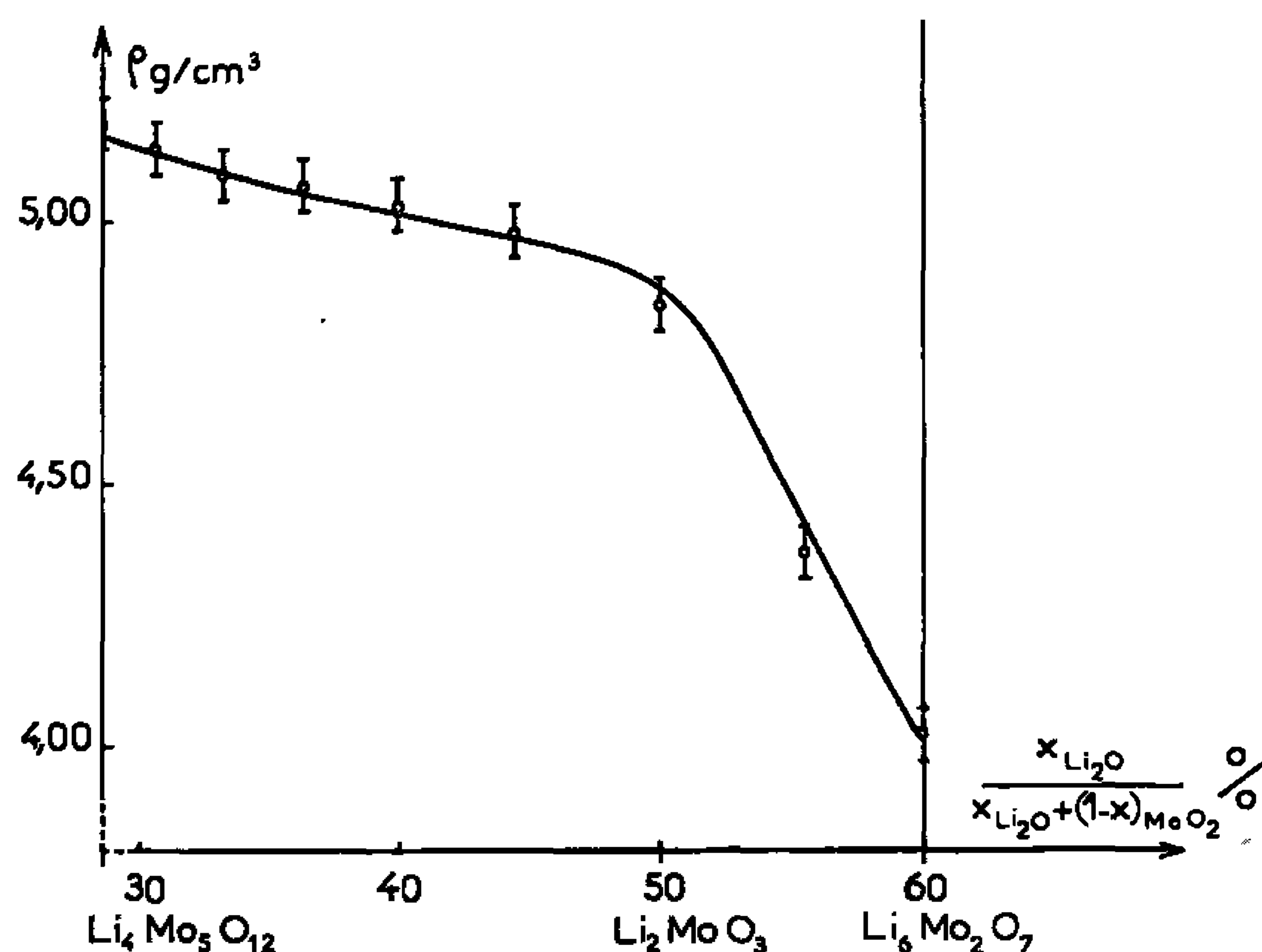
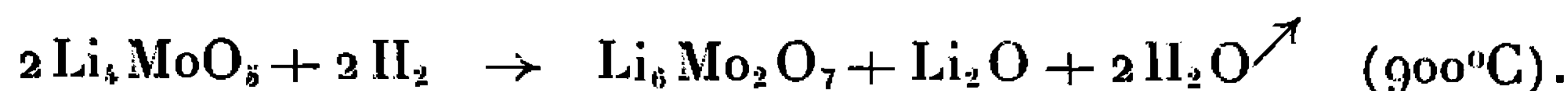


Fig. 2.

sous courant d'hydrogène des molybdates Li_2MoO_4 et Li_4MoO_5 mène aux phases limites de la solution solide



$$Li_2MoO_4 + H_2 \rightarrow Li_2MoO_3 + H_2O\nearrow \quad (700^\circ C),$$



$$2\,Li_4MoO_5 + 2\,H_2 \rightarrow Li_6Mo_2O_7 + Li_2O + 2\,H_2O\nearrow \quad (900^\circ C).$$

A 1100°C $Li_4Mo_5O_{12}$ et Li_2MoO_3 forment une série continue de cristaux mixtes. A cette température celle-ci s'étend donc sans lacune de miscibilité entre les compositions $Li_4Mo_5O_{12}$ et $Li_6Mo_2O_7$.

Les spectres Debye-Scherrer des diverses phases obtenues présentent une très grande analogie avec celui du stannate Li_2SnO_3 étudié par G. Lang [4]. Cette remarque permet de les indexer sur la base d'une maille monoclinique avec le groupe spatial $C^2/_c C^6_{2h}$.

Les paramètres sont les suivants pour les formules $Li_4Mo_5O_{12}$, Li_2MoO_3 et $Li_6Mo_2O_7$:

	a.	*b*.	*c*.	β.
$Li_4Mo_5O_{12}$.....	4,95 ± 0,02 Å	8,58 ± 0,02 Å	10,57 ± 0,03 Å	99° ± 0,40′
Li_2MoO_3......	4,97 ± 0,02 »	8,61 ± 0,02 »	10,10 ± 0,03 »	99°30′ ± 0,40′
$Li_6Mo_2O_7$.....	4,98 ± 0,02 »	8,62 ± 0,02 »	10,05 ± 0,03 »	99°30′ ± 0,40′

Les masses spécifiques déterminées par pycnométrie dans la décaline impliquent, pour les mailles correspondantes, les formulations suivantes :

	ρ_{mes} (g/cm³).	ρ_{cal} (g/cm³).	Formulation.
$Li_4Mo_5O_{12}$	5,19 ± 0,05	5,24	$Li_8Mo_{10}O_{24}$
Li_2MoO_3	4,84 ± 0,05	4,92	$Li_{16}Mo_8O_{24}$
$Li_6Mo_2O_7$	4,02 ± 0,05	4,05	$Li_{18}Mo_6O_{21}$

G. Lang admet que le réseau de Li_2SnO_3 est formé de couches d'oxygène alternant avec des couches métalliques constituées tour à tour d'atomes alcalins seuls et d'atomes de lithium et d'étain dans le rapport 1 à 2.

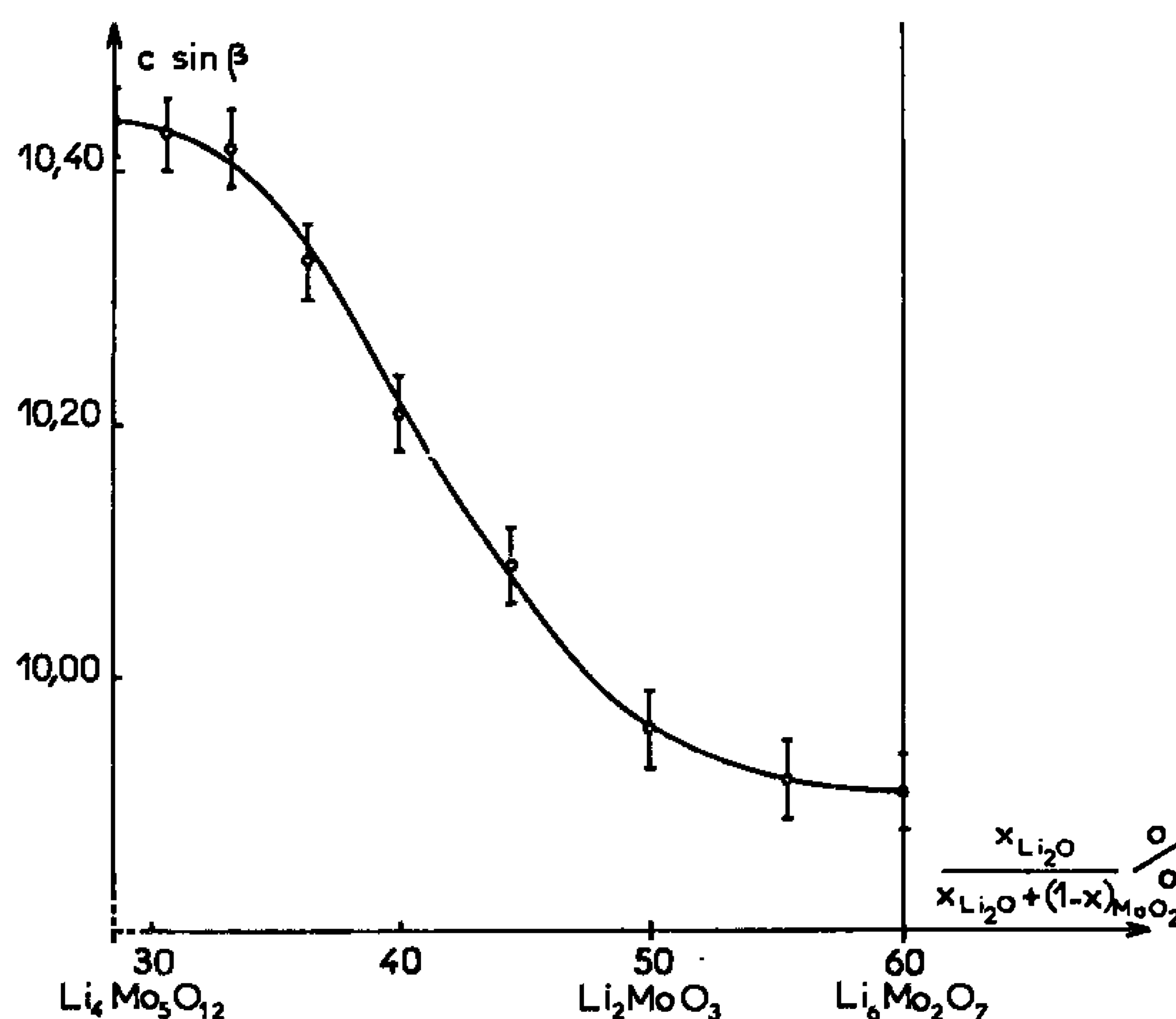


Fig. 3.

Dans la solution solide obtenue, les paramètres *a* et *b* ne varient pas notablement avec la composition; il n'en est pas de même pour le paramètre *c*. Les figures 2 et 3 donnent les variations en fonction de la composition, de la masse spécifique et de $c \sin \beta$, qui dans la structure de G. Lang est proportionnel à la distance moyenne entre couches voisines d'oxygène.

L'allure des deux courbes subit une sensible modification pour la composition Li_2MoO_3. Celle-ci s'explique à la lumière des formulations proposées pour la maille élémentaire :

Le passage de $Li_4Mo_5O_{12}$ à Li_2MoO_3 correspond à l'augmentation du nombre de cations qui passe progressivement de 18 à 24, le nombre d'oxygènes restant constant; il en résulte un net rapprochement des couches oxygénées. L'accroissement de 8 à 16 du nombre d'atomes de lithium étant compensé par le départ de deux atomes de molybdène beaucoup plus lourds, la masse spécifique décroît légèrement.

Lors du passage de Li_2MoO_3 à $Li_6Mo_2O_7$ le nombre de cations reste constant, celui des anions oxygénés diminuant progressivement. Les couches d'oxygène ne se rapprochent que très faiblement, mais la masse spécifique diminue sensiblement.

(1) P. H. Hubert, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2238.
(2) Ch. Gleitzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1966, p. 1913.
(3) R. Kohlmuller, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 1183.
(4) G. Lang, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1954, p. 77.

(*Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S.,* 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire (noyaux* ^{1}H *et* ^{31}P*) d'une série de dérivés de substitution du molybdène hexacarbonyle.* Note (*) de MM. **Michel Lenzi** et **René Poilblanc**, transmise par M. Georges Chaudron.

On rapporte les résultats obtenus dans l'étude par résonance magnétique nucléaire des noyaux ^{1}H et ^{31}P, d'une série de dérivés $Mo(CO)_{6-n}[P(OCH_3)_3]_n$ ($0 < n \leq 4$; isomères *cis* et *trans* pour $n = 2$ et $n = 3$). L'application de cette technique à des dérivés par ailleurs étudiés en spectrographie vibrationnelle infrarouge et Raman, peut préciser certains aspects des mécanismes de la coordination, des transferts de charge et de leur anisotropie.

Les études structurales des métaux carbonyle et de leurs dérivés, en particulier par spectrographie infrarouge [(1), (2), (3)] ou Raman (2), ont établi l'existence d'un certain équilibre (4) des transferts de charge entre les divers groupements coordinés à un même atome métallique. De plus, dans le cas des complexes de symétrie octaédrique, il est souvent admis (3) que l'importance du transfert d'un coordinat L vers un coordinat L′ dépend de la position de L′ par rapport à L.

Nous nous sommes proposés d'aborder ce problème (5) par l'étude en résonance magnétique nucléaire des coordinats L dans des séries homogènes déjà étudiées en spectrographie vibrationnelle (2) de dérivés $Mo(CO)_{6-n}L_n$ du molybdène hexacarbonyle. La présente Note relate les premiers résultats obtenus dans la série des dérivés du coordinat triméthylphosphite [$L = P(OCH_3)_3$], ce coordinat ayant été choisi en raison de la variété des dérivés qu'il permet d'obtenir (2) (n pouvant prendre les valeurs 1, 2, 3 et 4 avec existence d'isomères géométriques pour $n = 2$ et 3) ainsi que pour la simplicité de son spectre de résonance protonique.

Les spectres de résonance du noyau ^{31}P ont été mesurés à 24,3 MHz (Varian DP 60) et ceux du noyau ^{1}H à 60 MHz (A 60 puis DP 60) : dans la plupart des cas les complexes ont été examinés à l'état de solution saturée dans le tétrachlorure de carbone. Les déplacements chimiques, ont été mesurés, pour le proton, par rapport au tétraméthylsilane en référence interne, et pour le phosphore par rapport à l'acide phosphorique 85 % en référence externe.

Rappelons que le *triméthylphosphite* non coordiné, présente en résonance du noyau ^{31}P un multiplet de dix raies ($\delta = -141$.p.p.m; $J = 10,6$ Hz) et en résonance protonique un doublet ($\delta = -3,44$.p.p.m; $J = 10,6$ Hz).

Le spectre du dérivé $Mo(CO)_5P(OCH_3)_3$ est constitué d'un multiplet de six raies en résonance de ^{31}P ($\delta = -162$.p.p.m; $J = 11,6$ Hz) et d'un doublet en résonance protonique ($\delta = -3,63$.p.p.m; $J = 11,6$ Hz).

Les spectres de ces deux composés sont donc justiciables d'interprétations du premier ordre basées sur le modèle AX_9 pour lequel on attend

bien un doublet en résonance des noyaux X et un multiplet, en principe de dix raies, en résonance de A.

Le spectre du dérivé disubstitué *trans*- $Mo(CO)_4[P(OCH_3)_3]_2$ comporte une seule bande en résonance de ^{31}P, confirmant donc l'identité magnétique des deux atomes de phosphore. Cette bande n'a pu être résolue mais son profil, relevé à faible vitesse de passage du champ est compatible avec l'existence d'une structure fine à nombreuses raies.

En résonance protonique, on observe un triplet (1-1,8-1). Celui-ci ne saurait être justiciable d'une interprétation du premier ordre, mais au contraire, a été considéré comme un cas de spectre dit « abusivement simple », déjà signalé par divers auteurs [*voir* notamment ([6]), ([7]), ([8])]. De fait le composé considéré est du type $X_9AA'X'_9$; sur la base des résultats obtenus récemment par R. K. Harris ([9]), on peut montrer, qu'à condition que $J_{AA'} > J_{AX} - J'_{AX}$ ($J_{AX} = J_{A'X'}$; $J'_{AX} = J_{AX'} = J_{A'X}$) le spectre du noyau X prendra approximativement l'allure d'un triplet. De façon semblable, Verkade et coll. ([8]) ont admis que dans le dérivé *trans*-bis-(2.8.9-trioxa 1-phosphaadamantane) tétracarbonyle molybdène, $J_{AA'}$, c'est-à-dire J_{P-P} était compris entre 160 et 260 c/s. Plus simplement l'importance du pic central des triplets observés peut permettre l'évaluation du couplage J_{P-P} : nous utiliserons ultérieurement cette propriété

On peut également montrer qu'en première approximation, la constante, apparente de couplage J_a, déterminée sur le triplet, est égale à $(1/2)(J_{AX} + J'_{AX})$, expression dans laquelle J'_{AX} est vraisemblablement négligeable devant J_{AX}. Finalement dans tous les cas examinés, nous avons admis $J_{P-H} = 2J_a$; de cette hypothèse résultent les valeurs rapportées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Spectre de résonance protonique et du noyau ^{31}P *des dérivés* $Mo(CO)_{6-n}L_n$.

	Spectre ^1H.		Spectre ^{31}P.		
	δ/T. M. S.	J_{P-H}.	δ/PO_4H_3.	J_{P-H}.	J_{P-P}.
$P(OCH_3)_3$	—3,44	10,6 (*d*)	—141	10,6	–
$Mo(CO)_5P(OCH_3)_3$	—3,65	11,6 (*d*)	—162	11,6	–
trans-$Mo(CO)_4[P(OCH_3)_3]_2$	—3,62	11,6 (*t*)	—174 (s)	–	–
cis-$Mo(CO)_4[P(OCH_3)_3]_2$	—3,61	11,6 (*t*)	—164 (sur le mélange *cis* + *trans*)	–	–
trans-$Mo(CO)_3[P(OCH_3)_3]_3$	—3,60	11,1 (*t*)	—177 (*d*)	–	47
	—3,54	10,8 (*d*)	—165 (*t*)	–	–
cis-$Mo(CO)_3[P(OCH_3)_3]_3$	—3,58	10,8 (*t*)	—166 (s)	–	–
cis-$Mo(CO)_2[P(OCH_3)_3]_4$	—3,59	10,3 (t_1)	–	–	–
	—3,56	10,3 (t_2)	–	–	–
trans-$Mo(CO)_3[P(OC_2H_5)_3]_3$	–	–	—172 (*d*)	–	51
			—164 (*t*)	–	–
trans-$Mo(CO)_3[P(C_2H_5)_3]_3$	–	–	— 15,7 (s)	–	≦15
			— 25,5 (s)	–	–

(δ en parties par million; J en cycles par seconde; *s*, singulet; *d*, doublet; *t*, « triplet »).

Les résultats précédents permettent d'interpréter le spectre protonique du dérivé *cis*-$Mo(CO)_4[P(OCH_3)_3]_2$. L'existence d'un triplet à bande centrale faible témoigne sans aucun doute d'un couplage J_{P-P} plus faible dans ce dérivé que dans l'isomère *trans*.

Le spectre protonique du dérivés *trans*-$Mo(CO)_3[P(OCH_3)_3]_3$ a été considéré comme la superposition d'un triplet à bande centrale intense et d'un triplet à bande centrale très faible. L'évaluation des intensités relatives de ces deux triplets permet d'attribuer le premier aux deux atomes de phosphore P_t en position *trans* l'un par rapport à l'autre, le second à l'atome de phosphore P_c en position *cis* par rapport aux précédents. Le couplage $J_{P_t-P_t}$ serait donc plus intense que le couplage $J_{P_c-P_t}$.

Le spectre de résonance des noyaux ^{31}P de ce dérivé trisubstitué et celui de son homologue *trans*-$Mo(CO)_3[P(OC_2H_5)_3]_3$ sont constitués d'un doublet et d'un triplet dans un rapport d'intensité égal à 2, justiciables, en première approximation, d'une interprétation du premier ordre (modèle AB_2). Il est donc parfaitement possible de mesurer la constante $J_{P_c-P_t}$ (*cf.* tableau I).

— Dans le cas du *trans*-$Mo(CO)_3[P(C_2H_5)_3]_3$, le spectre en ^{31}P se simplifie, deux bandes larges dans un rapport d'intensité égal à 2, témoignent d'une constante de couplage $J_{P_c-P_t}$ relativement faible :

Le spectre du *cis*-$Mo(CO)_3[P(OCH_3)_3]_3$ présente en ^{31}P, comme attendu, une seule bande large; le spectre protonique a été considéré comme un cas particulier, « abusivement simple », du spectre X d'un système $AA'A''X_9X'_9X''_9$.

— Notons que d'une façon générale, dans les spectres en ^{31}P des dérivés trisubstitués, la structure fine due au couplage J_{P-H} n'apparaît pas.

Le tableau I mentionne également les résultats obtenus en résonance protonique du dérivé *cis*-$Mo(CO_2[P(OCH_3)_3]_4$. Les deux triplets, l'un à forte bande centrale (triplet 1), l'autre à bande centrale moyenne (triplet 2), sont respectivement attribués aux deux atomes de phosphore P_t *trans* l'un par rapport à l'autre et aux deux atomes P_c *cis*, l'un par rapport à l'autre sur la base d'un couplage $J_{P_t-P_t}$ supérieur au couplage $J_{P_c-P_c}$ comme dans le cas des dérivés disubstitués (*voir plus haut*).

Les résultats rassemblés dans le tableau I contribuent à préciser les phénomènes de transfert de charge et d'équilibre des pouvoirs donneur-accepteur des coordinats dans les dérivés des métaux carbonyle de structure octaédrique. Ils seront à ce point de vue commentés ultérieurement. Cependant nous soulignerons le fait que les constantes d'écran des atomes coordinés en position non équivalente sont nettement différentes et que les constantes de couplage sont plus faibles entre atomes en position *cis*

l'un par rapport à l'autre qu'entre atomes en position *trans* l'un par rapport à l'autre.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

([1]) L. E. ORGEL, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 25.
([2]) R. POILBLANC et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1301; R. POILBLANC, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4910; R. POILBLANC et M. BIGORGNE, *J. Organometall. Chem.*, 5, 1966, p. 93.
([3]) C. S. KRAIHANZEL et F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 533; F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 702 et *J. Organometall. Chem.*, 5, 1966, p. 293.
([4]) M. BIGORGNE, *J. Organometall. Chem.*, 2, 1964, p. 6878.
([5]) R. POILBLANC, *Comm. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([6]) R. J. ABRAHAM et H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2275.
([7]) R. B. KING, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 936.
([8]) J. G. VERKADE, R. E. MAC CARLEY, D. G. HENDRICKER et R. W. KING, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 228.
([9]) R. K. HARRIS, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2275; R. K. HARRIS, *Inorg. Chem.*, 1966, p. 5701.

(M. L. : *Laboratoire de Chimie minérale, École Nationale Supérieure des Mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e*;
R. P. : *Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réaction entre le mercure et le mélange gazeux d'acide chlorhydrique et d'anhydride sulfureux.* Note de M. MARCEL CHAIGNEAU et Mme MONIQUE SANTARROMANA, transmise par M. René Fabre.

Les auteurs ont constaté la formation de H_2O, Hg_2Cl_2, HgS et vraisemblablement d'un oxysulfure dont la formule n'a pu être définie dans les conditions opératoires qui sont décrites.

La réaction entre le mercure et le mélange d'acide chlorhydrique et d'anhydride sulfureux a été signalée, en 1828, par J.-B. Dumas qui la considérait comme « un phénomène singulier n'ayant pas assez attiré l'attention des chimistes pour qu'il soit utile d'en discuter les causes » (1). Nous avons déjà signalé l'importance qu'il convient de lui accorder en raison de la présence de ces deux gaz dans des mélanges obtenus à partir de certaines roches et de quelques minéraux et de l'usage presque indispensable du mercure, soit au moment de l'extraction, soit dans les opérations analytiques. De plus, nous avons fait connaître un moyen d'éliminer et de doser l'acide chlorhydrique en présence d'anhydride sulfureux, ce qui évite l'incompatibilité qui entraînerait des modifications plus ou moins importantes de la composition de l'échantillon gazeux (2). Le mécanisme de cette réaction a ensuite été étudié et les résultats de nos recherches font l'objet de la présente Note.

1. En introduisant successivement de l'anhydride sulfureux et de l'acide chlorhydrique dans une éprouvette sur la cuve à mercure, la réaction signalée par J.-B. Dumas se manifeste immédiatement et se poursuit lentement, parfois pendant plusieurs jours. On observe une contraction du mélange gazeux, rapide dès les premières minutes, puis de plus en plus lente, ainsi qu'une attaque de la surface du métal avec formation d'un dépôt solide gris foncé. Il est difficile, dans ce cas, de séparer ce produit solide de façon convenable. Par contre, l'examen de la phase gazeuse est aisé. Nous avons observé que le gaz résiduel, après stabilisation à volume constant, était constitué par de l'anhydride sulfureux ou de l'acide chlorhydrique, selon les proportions relatives des gaz mis en œuvre. Le pourcentage de chacun d'eux ayant pris part à la réaction en a été déduit, compte tenu des volumes introduits et les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I.

On constate que la réaction a lieu dans des proportions variables comprises sensiblement entre 3 et 6,5 vol d'acide chlorhydrique pour 1 vol d'anhydride sulfureux, sans libération d'hydrogène.

2. Ces expériences ont été reprises en utilisant une chambre en verre borosilicaté qui contenait une quantité connue de mercure dont la surface pouvait être constamment renouvelée par agitation magnétique. Après avoir fait le vide dans l'appareil, des volumes connus d'anhydride sulfu-

TABLEAU I.

Gaz mis en œuvre (cm³).		Gaz entrés en réaction en cm³.		Gaz entrés en réaction en pourcentage.	
SO_2.	HCl.	SO_2.	HCl.	SO_2.	HCl.
7,62	7,52	2,43	7,52	24,4	75,6
8,31	8,32	2,64	8,32	24,1	75,9
3,30	8,53	2,35	8,53	21,6	78,4
2,34	5,43	1,46	5,43	21,2	78,8
3,11	8,18	2,33	8,18	22,2	77,8
20,24	55,47	15,21	55,47	21,5	78,5
21,23	52,58	14,35	52,58	21,4	78,6
16,25	46,76	13,27	46,76	22,1	77,9
0,53	8,70	0,53	3,49	13,2	86,8
0,93	8,12	0,93	5,20	15,2	84,8
1,54	7,34	1,54	7,31	17,4	82,6

reux et d'acide chlorhydrique soigneusement déshydratés étaient successivement introduits et l'agitation était entretenue pendant toute la durée de la réaction. Il était alors possible non seulement de doser les gaz résiduels, mais encore de séparer le dépôt solide. Les résultats obtenus sur la cuve à mercure ont pu ainsi être confirmés. De plus, cette méthode a permis de déceler la formation d'eau qui s'était, en grande partie, condensée sur les parois de la chambre.

3. Pour doser l'eau, nous avons introduit de l'hydrure de calcium dans quelques éprouvettes qui avaient servi à l'examen de la réaction sur la cuve à mercure et qui avaient été d'abord entièrement vidées de leurs gaz résiduels. A partir du volume d'hydrogène dégagé, un simple calcul permet de connaître la quantité d'eau formée au cours de la réaction. Les résultats qui sont donnés dans le tableau II montrent que la quantité d'hydrogène correspondant à l'eau formée est équivalente à celle de l'acide chlorhydrique qui a pris part à la réaction.

TABLEAU II.

HCl entré en réaction (cm³).	H_2 (cm³) correspondant à HCl.	H_2 (cm³) correspondant à H_2O formée.
55,47	27,73	28,3
52,58	26,29	25,9
46,76	23,38	24,5

4. Pour examiner le résidu solide qui se forme à la surface du métal, il a été nécessaire de procéder encore différemment de façon, d'une part à obtenir une réaction aussi complète que possible pour éviter la présence de mercure en excès qui perturbait considérablement les analyses, d'autre part à disposer d'une quantité de produit suffisante pour les essais.

Pour cela, une quantité connue de mercure était placée dans un tube en verre borosilicaté dans lequel circulait un mélange d'acide chlorhydrique et d'anhydride sulfureux anhydres, tandis que le mercure était soumis à une agitation constante à l'aide d'un dispositif en verre et en tétrafluoréthylène. Cette opération était interrompue lorsque l'attaque du mercure semblait terminée.

Les essais qualitatifs du produit ainsi obtenu ont montré qu'il ne contenait ni oxyde, ni chlorure mercurique. Par contre, on peut affirmer qu'il est constitué en majeure partie de chlorure mercureux, en proportion pouvant atteindre 75 %. Indiquons succinctement que le chlore a été dosé gravimétriquement à l'état de chlorure d'argent après élimination du mercure par action réductrice de l'hydrazine, le soufre par la méthode de Böckmann après attaque oxydante par le mélange de carbonate de sodium et de chlorate de potassium, le mercure par cyaniargentimétrie selon Denigès après attaque par l'eau régale. Les analyses chimiques ont été confirmées par le diagramme Debye-Scherrer de la poudre totale : 4,15 F; 3,17 F; 2,82 f; 2,71 m; 2,233 m; 2,061 m; 1,960 m; 1,748 ff; 1,723 m; 1,578 f; 1,472 m; 1,413 f; 1,366 ff; 1,080 f; 1,036 f; cristallisé dans le système quadratique ($c = 10,80$ Å et $a = 4,46$ Å), ce qui correspond exactement aux données de la littérature relatives au calomel [3].

Pour la poursuite de l'analyse du résidu solide, nous avons cherché à isoler le chlorure mercureux des autres constituants. Les essais de séparation physiques (sublimation fractionnée sous vide ou à la pression atmosphérique) ou chimiques (réactions sélectives des divers composés) ont été infructueux en raison de l'insolubilité prononcée des divers composés et de la dismutation du protochlorure en bichlorure et mercure, ces derniers étant eux-mêmes susceptibles de provoquer de nouvelles réactions. Par contre, l'élimination du calomel par réduction au moyen de l'hydrazine a permis d'isoler un composé noir identifié au sulfure de mercure par son diagramme Debye-Scherrer identique aux données de la littérature [4] : 3,34 FF; 2,90 m; 2,055 F; 1,899 ff; 1,755 F; 1,681 f; 1,460 f; 1,338 mF; 1,306 m; 1,192 F; 1,123 m; 1,033 f; 0,988 F; 0,974 f; 0,924 f; 0,892 ff (cubique faces centrées).

A ce stade, on pouvait encore supposer l'existence d'un composé ternaire oxygéné qui aurait été réduit par l'hydrazine en même temps que le calomel. La recherche de l'oxygène a été faite sur la poudre totale, préalablement déshydratée, par action du ferrocyanure de potassium fondu à 600° sous vide, selon la méthode de V. G. Finikov [5]. Les résultats ont confirmé la présence de cet élément à des teneurs variables entre 1,1 et 2,05 %. D'où l'existence d'un oxysulfure de formule générale xHgO, yHgS qui n'a pas pu être défini de façon plus précise. A notre connaissance, des composés de cette nature n'ont pas été décrits. Cependant, nous avons pu préparer un composé noir cristallisé de formule 2 HgO, HgS par action de H_2S

sur HgO à la température ordinaire, composé dont le diagramme Debye-Scherrer suivant ne présente aucune relation avec ceux de l'oxyde et du sulfure : 10,62 F; 8,25 f; 5,90 ff; 4,32 F; 3,97 mF; 3,64 F; 3,39 ff; 3,25 m; 3,18 m; 3,01 f; 2,93 m; 2,85 m; 2,75 ff; 2,65 m; 2,50 fff; 2,46 fff; 2,40 fff; 2,25 F; 2,217 F; 2,156 F; 2,071 F; 2,000 m; 1,922 f; 1,794 F; 1,763 f; 1,701 ff; 1,690 ff; 1,644 F.

En résumé, la réaction entre le mercure et le mélange d'acide chlorhydrique et d'anhydride sulfureux peut se produire selon des proportions variables de chacun des deux gaz. Les composés formés sont : l'eau, le chlorure mercureux, le sulfure mercurique et, vraisemblablement, un oxysulfure de mercure dont la formule n'a pu être définie dans les conditions opératoires que nous avons décrites.

(1) J.-B. Dumas, *Traité de Chimie appliquée aux arts*, Paris, 1828.
(2) M. Chaigneau et Mme M. Santarromana, *Mikrochimica Acta*, 1965, p. 976-987.
(3) H. Mark et J. Steinbach, *Z. Krist.*, 64, 1926, p. 79-112.
(4) N. H. Kolkmeijer, J. M. Bijvoet et A. Karssen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 43, 1924, p. 894-896.
(5) V. G. Finikov, *Zh. analit. Khimii*, 16, 1961, p. 499-500.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S.,*
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition thermique des chlorures de benzyl-1 pyridinium et benzyl-1 méthyl-2 pyridinium.* Note (*) de MM. **Henri J.-M. Dou** et **Brian M. Lynch**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition thermique des chlorures de benzyl-1 pyridinium et de benzyl-1 méthyl-2 pyridinium en présence de quantités variables de cuivre métallique a été étudiée. Les pourcentages de benzyl-2, benzyl-4 pyridine, de benzyl-4 méthyl-2 pyridine, de benzyl-6 méthyl-2 pyridine et de phénéthyl-2 pyridine dépendent étroitement du pourcentage de cuivre présent au cours de la décomposition du sel quaternaire. Les résultats obtenus en conduisant la décomposition en présence de naphtalène ou de nitrobenzène, permettent d'envisager l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire pour ce type de décomposition.

A la suite de travaux concernant la phénylation radicalaire des acides conjugués de certains hétérocycles aza-aromatiques ([1]) nous avons envisagé l'étude de certaines réactions faisant intervenir la décomposition thermique de sels quaternaires. Parmi ces réactions, la décomposition en présence de cuivre des chlorures de N-benzyl pyridinium et picolinium est particulièrement connue [([2]), ([3])]. Nous avons ainsi entrepris l'étude du mécanisme de cette décomposition et en un premier temps, nous avons déterminé quelle était l'influence du cuivre métallique sur la répartition finale des produits de réaction.

Résultats obtenus. — Les réactions de décomposition sont conduites à la température de 237°C pendant 5 h.

a. Chlorure de benzyl-1 pyridinium :

Cuivre en poids. (%).	Benzyl-2 pyridine (%).	Benzyl-4 pyridine (%).	Bibenzyle (%).
0	89	11	0
1-2	59	41	0
6-10	50	50	0
20	47	53	0
100	31	69	Traces
200	32	63	5

b. Bromure de benzyl-1 pyridinium :

Cuivre en poids (%).	Benzyl-2 pyridine (%).	Benzyl-4 pyridine (%).	Bibenzyle (%).
25-35	33	67	0
0	91	9	0

c. Chlorure de benzyl-1 pyridinium en présence de chlorure d'aluminium :

Chlorure en poids (%).	Benzyl-2 pyridine (%).	Benzyl-4 pyridine (%).	Bibenzyle (%).
200	90	10	0

d. Chlorure de benzyl-1 méthyl-2 pyridinium :

Cuivre en poids (%).	Benzyl-6 méthyl-2 pyridrine (%).	Benzyl-4 méthyl-2 pyridrine (%).	Phénéthyl-2 pyridrine (%).
20	39	61	0
0	4	6	90
0,1	20	Pas détectée	80

Le rendement en phénéthyl-2 pyridine est faible, environ 4 à 6 % du sel quaternaire de départ.

D'autre part, l'addition de nitrobenzène ou de naphtalène au sel quaternaire de départ, permet de retrouver en fin de réaction un pourcentage (cependant très faible) de nitrodiphényl méthane ou de benzyl naphtalène.

Ces résultats permettent d'envisager un mécanisme réactionnel pouvant être radicalaire en tout ou partie. Nous poursuivons actuellement l'étude de réactions compétitives entre les sels quaternaires réalisés avec la pyridine et la pentadeutériopyridine afin d'établir sans équivoque la nature du mécanisme réactionnel. Il est en effet possible que la présence de cuivre en cours de réaction facilite la décomposition du sel quaternaire (du chlorure de cuivre et de la pyridine sont isolés en fin de réaction) et induise pour un pourcentage donné un type de mécanisme réactionnel déterminé.

Nous avons aussi déterminé les pourcentages en isomères obtenus lors de la décomposition du chlorure de parachlorobenzyl-1 pyridinium et avons obtenu les résultats suivants :

Poids de cuivre (%).	*p*-chlorobenzyl-2 pyridrine (%).	*p*-chlorobenzyl-4 pyridrine (%).
8-10	40	60
0	Obtenu	Légères traces

Les rendements sont dans ce cas de beaucoup plus faibles que ceux obtenus en utilisant le chlorure de benzyle non substitué ([3]), ce qui met en évidence l'importance du groupement quaternisant lors du cours de la réaction.

Extension de la réaction. — Nous essayons actuellement d'étendre ce type de réaction à diverses molécules hétérocycliques. Parmi celles-ci, nous avons étudié la décomposition des chlorures de N-benzyl thiazolium, méthyl-4 thiazolium et benzothiazolium. Les réactions de décomposition, conduites d'une façon analogue aux précédentes, conduisent à l'obtention (pour des pourcentages de cuivre compris entre 6 et 10 %) des produits suivants ([1]) :

Benzyl-2 thiazole;
Benzyl-2 méthyl-4 thiazole;
Benzyl-2 benzothiazole.

Ces produits sont les constituants d'un mélange qui contient pour la plus grande part des produits provenant de la décomposition du cycle thiazolique. Les rendements sont ainsi extrêmement faibles et même l'adoption de conditions de réaction plus douces (température, 165°; temps de réaction, 4 h) ne fournissent pas d'amélioration.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) HENRI J. M. DOU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 687.

(2) KENNETH E. CROOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 417.

(3) KYOSUKE TSUDA, YOSHINOBU SATO et SEITARO SAEKI, *Pharm. Bull.* (Japan), 1, 1953, p. 307.

(4) HENRI J. M. DOU et ROBERT VIVALDI, Travaux en cours.

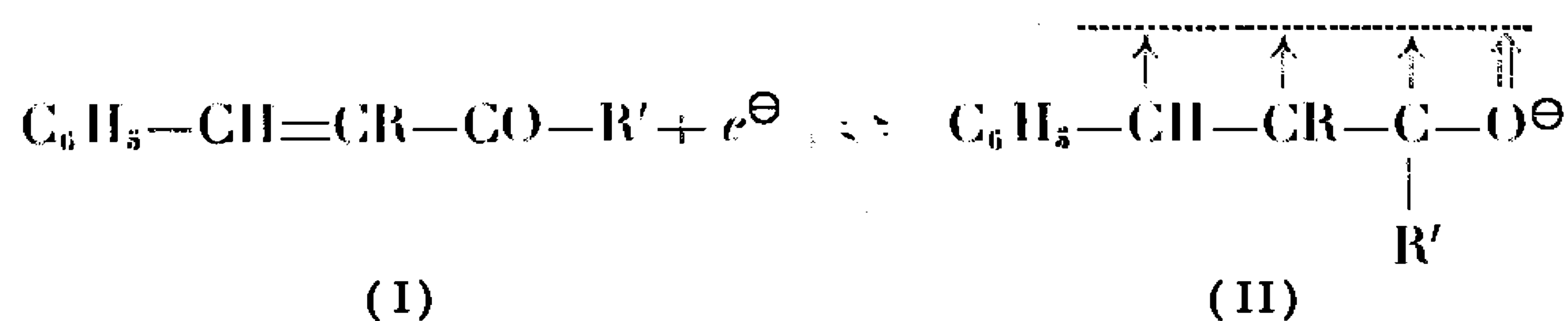
(H. J.-M. D. : *Institut de Pétroléochimie et de Synthèse organique industrielle de Marseille, Bouches-du-Rhône*;
B. M. L. : *Département de Chimie, Saint-Francis-Xavier University, Antiginish N. S., Canada.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction polarographique, en milieu anhydre, de quelques cétones diéthyléniques symétriques du type*

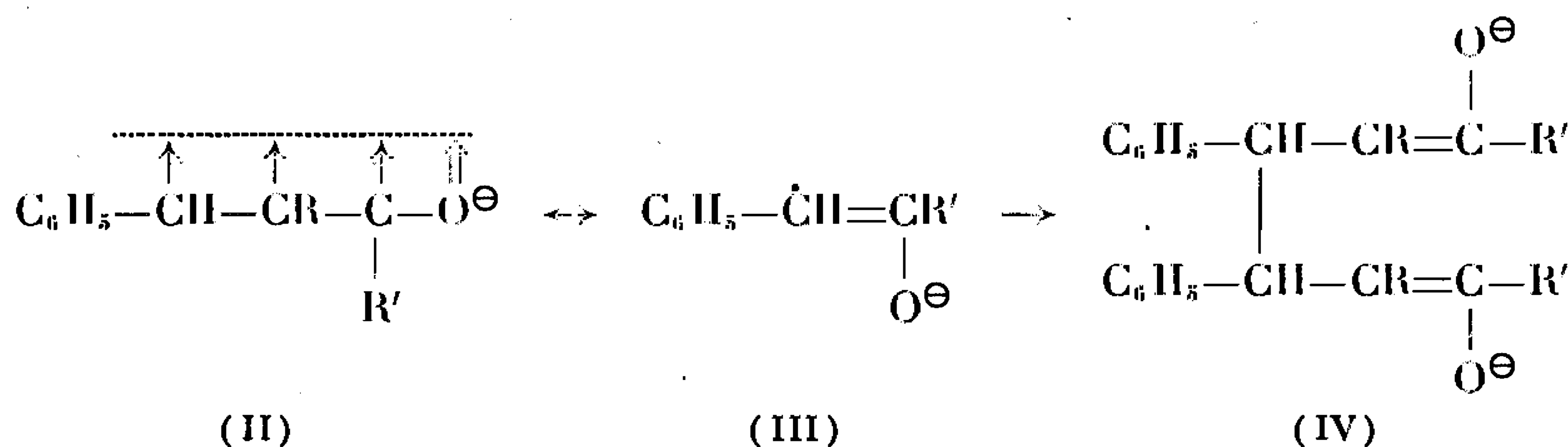


Note (*) de M. JACQUES SIMONET, transmise par M. Georges Champetier.

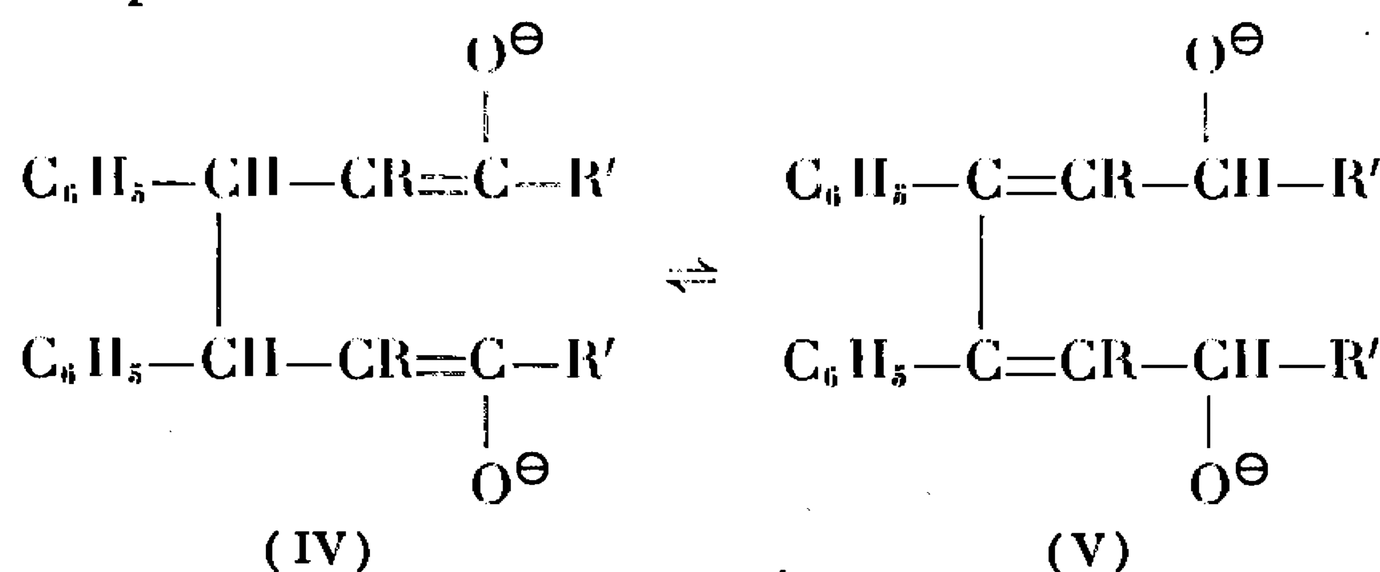
Une étude entreprise (¹) sur la stabilité des radicaux anions, issus de la réduction polarographique, en milieu anhydre (diméthylformamide), de cétones aromatiques conjuguées, selon la réaction électrochimique



nous a conduit à supposer, pour ce radical (II) un seul type de duplication



Or le milieu fortement basique régnant à la surface de l'électrode permet d'y envisager l'équilibre

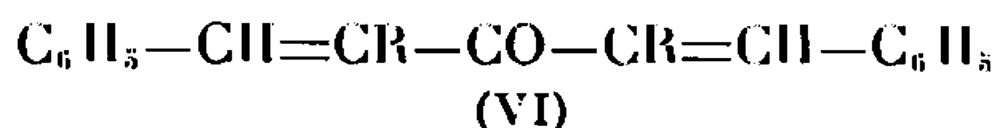


qui est fortement déplacé en faveur du système le plus conjugué (V), ce qui est assez classique pour un système allylique (²).

Dans certains cas, le radical (II) peut coexister à l'électrode avec les dimères (IV) et (V) mais seuls (II) et (V), dont les orbitales π sont conjuguées seront électroréductibles en milieu anhydre. La formation d'un dimère du type (IV) a pu être montrée par Wawzonek et Gundersen (³) en électrochimie préparative à potentiel contrôlé, dans le diméthylformamide anhydre en présence de chlorure de tétrabutylammonium. Cependant, la forte réactivité des dianions (IV) et (V) ne nous a pas toujours permis

de vérifier de tels résultats. Nous pouvons insister tout de même sur la grande sélectivité de dimérisation qui conduit à des ε-dicétones.

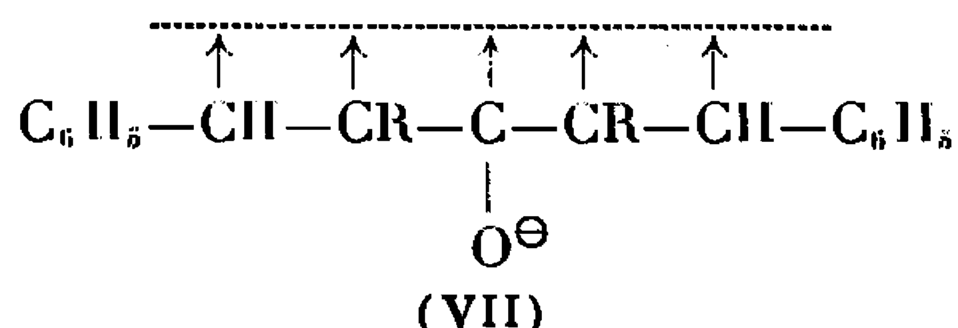
Pour vérifier ces résultats, il était intéressant d'envisager l'étude des cétones diéthyléniques du type



(VI)

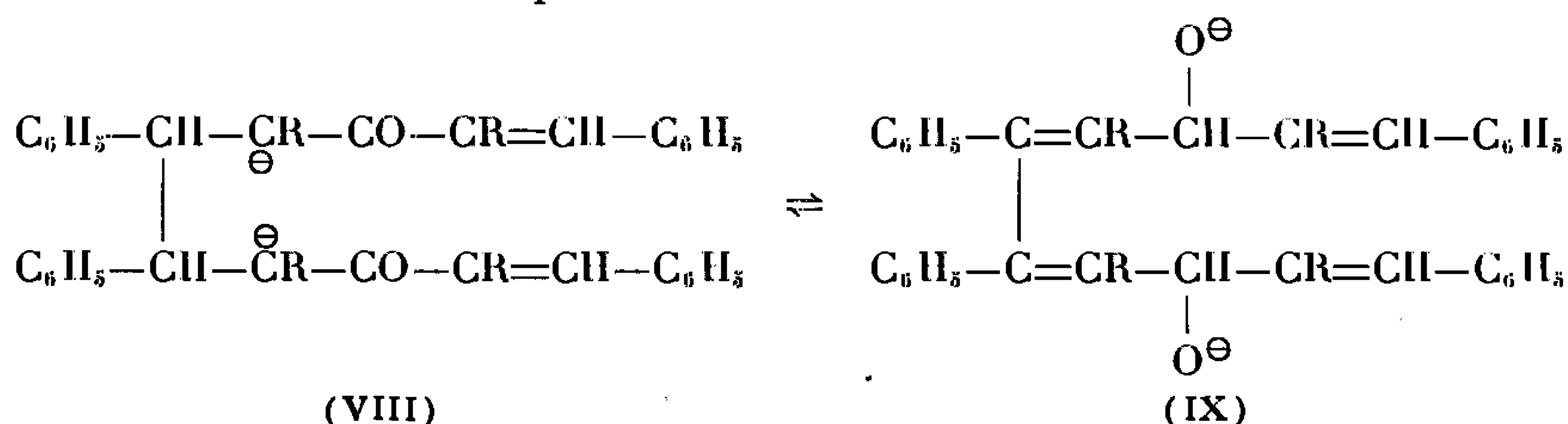
qui doivent conduire logiquement, par fixation d'un électron au cours du premier stade de réduction à :

— un radical anion



(VII)

— deux dimères en équilibre à l'électrode :



(VIII) (IX)

Chacun des trois édifices (VII), (VIII) et (IX) possède des liaisons conjuguées qui les rendent tous électroréductibles, et leur présence à l'électrode doit être ainsi détectable. En particulier, par sa structure, le dimère (VIII) permettrait de retrouver les résultats obtenus pour les cétones monoéthyléniques aromatiques.

Ces hypothèses se sont vérifiées pour les quatre cétones de ce type dont nous avons considéré l'électroréduction sur l'électrode à gouttes de mercure. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous : les potentiels de demi-vague sont ceux des différents stades de réduction observés.

Ainsi peut s'expliquer la réduction assez complexe de tels composés chimiques. La forme dimérisée (VIII) semble favorisée pour R très peu encombrant (dibenzalacétone et dibenzal-2.5 cyclopentanone). Si l'encombrement stérique du groupe R est plus important, ce qui est le cas pour les dibenzal-2.6 cyclohexanone et dibenzal-2.7 cycloheptanone, le dimère se trouve alors entièrement sous la forme (IX) mieux conjuguée, par suite du mauvais recouvrement des orbitales π, imposé par les grands cycles pour la forme (VIII).

L'affaiblissement de la conjuguaison pour ces cétones est également visible si l'on considère les potentiels E_1, relatifs à la première vague : E_1 est d'autant plus négatif que l'encombrement stérique du groupement R est plus grand. On vérifie ainsi que le cycle ne permet plus d'envisager

Cétone éthylénique (*).	E_1 (V).	E_2 (V).	E_3 (V).	E_4 (V).	E_5 (V).
C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3 Benzalacétone	–	—1,674	–	—2,128	—2,545
C_6H_5—CH=CH—CO—CH=CH—C_6H_5 Dibenzalacétone	—1,310	—1,731	—1,910	—2,124	—2,571
O ‖ C C_6H_5—CH=C C=CH—C_6H_5 │ │ C——C H_2 H_2 Dibenzal-2.5 cyclopentanone	—1,332	—1,665	—1,958	—2,130	—2,700
O ‖ C C_6H_5—CH=C C=CH—H_6C_5 │ │ H_2C CH_2 CH_2 Dibenzal-2.6 cyclohexanone	—1,477	–	—1,935	–	—2,713
C ‖ C C_6H_5—CH=C C=CH—C_6H_5 │ │ H_2C CH_2 CH_2—CH_2 Dibenzal-2.7 cycloheptanone	—1,688	–	—1,941	—2,161	—2,690

(*) Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé dans diméthylformamide anhydre.

E_1 : Potentiel de formation du radical (VII).

E_2 : Potentiel de réduction des formes (I) et (VIII).

E_3 : Potentiel de réduction du radical (VII).

E_4 : Potentiel de réduction des formes (II) et des radicaux issus de la réduction de (VIII).

E_5 : Potentiel de réduction des dimères (V) et (IX).

un système plan pour la forme (VI). Cependant, le potentiel de réduction E_3 du radical anion (VII) semble absolument indépendant de R. Il faut donc admettre ici que le radical est sous une forme thermodynamiquement excitée; il est alors impossible de relier potentiel de réduction et structure chimique.

(*) Séance du 17 août 1966.

(1) J. Simonet, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Clermont-Ferrand, 1965.
(2) D. J. Cram, *Fondamentals of carbanion chemistry*, 4, 1965, p. 176-177.
(3) S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 3, 1964, p. 111.
(4) J. Simonet, Travaux non publiés.

(Laboratoire de Chimie organique V, Faculté des Sciences, 71, boulevard Côte-Blatin, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pression sur la température de décomposition de quelques explosifs.* Note (*) de M. Yvon Sophy, transmise par M. Francis Perrin.

Une méthode expérimentale de détermination de la température de décomposition des explosifs en fonction de la pression est décrite. Pour les trois matériaux étudiés, on observe une diminution très rapide de la température de décomposition avec la pression.

1. Généralités. — Bien que l'influence de la pression sur les conditions de décomposition des explosifs ait déjà fait l'objet de quelques études [(1), (3)], aucun comportement commun n'a été dégagé. Le présent travail montre une diminution systématique de la température de décomposition en fonction de la pression.

2. Appareillage. — Les essais ont été conduits avec un appareil (*fig.* 1) du type « Belt » (2) sur une presse uniaxiale. L'échantillon (un orthocylindre de 2×2 mm pesant 10 mg) est placé dans une cellule, classique pour ces recherches, où la pression est transmise par de la pyrophillite. A l'encontre de certains auteurs (3), ce montage assure un très bon confinement de l'échantillon. On peut éventuellement chauffer l'échantillon par effet Joule dans un petit four en nickel inclu dans la cellule.

3. Mesures. — La température est repérée au moyen de thermocouples chromel-alumel, donnant une précision de ± 2,5°C. Nous n'avons pas tenu compte de l'influence, très controversée [(4), (5)] de la pression sur leur f. é. m. (on estime qu'une correction de 10 % serait nécessaire à 100 kb).

La mesure de la pression dans la cellule est reliée à celle de la pression d'huile de la presse par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage (6), obtenue en repérant les transitions électriques des métaux ci-dessous :

	Métal.				
	$Bi_{1\to 2}$.	$Bi_{2\to 3}$.	$Tl_{1\to 2}$.	$Ba_{1\to 2}$.	$Bi_{7\to 8}$.
$\frac{\Delta R}{R}$ (%)..........	— 83	+ 100	— 30	+ 25	— 250
Repère (kb).......	25,4 ± 0,2	26,8 ± 0,2	37 ± 1	59 ± 1,5	85 ± 5

Le point de décomposition est obtenu par analyse thermique simple. Le début de la réaction est indiqué par un brutal changement de pente

de la courbe de chauffage; la pression d'huile enregistrée au même instant, associée à la courbe d'étalonnage, donne la pression de décomposition.

Les essais ont été exécutés en chauffant à pression constante, ou en montant la pression à température constante.

4. Résultats. — Trois explosifs ont été étudiés (*fig.* 2) : l'hexogène ($C_3H_6N_6O_6$), la tolite ou TNT ($C_7H_5N_3O_6$) et un mélange des deux précédents, l'hexolite (85/15) déjà étudié par ailleurs sous le nom d'explosif D [7].

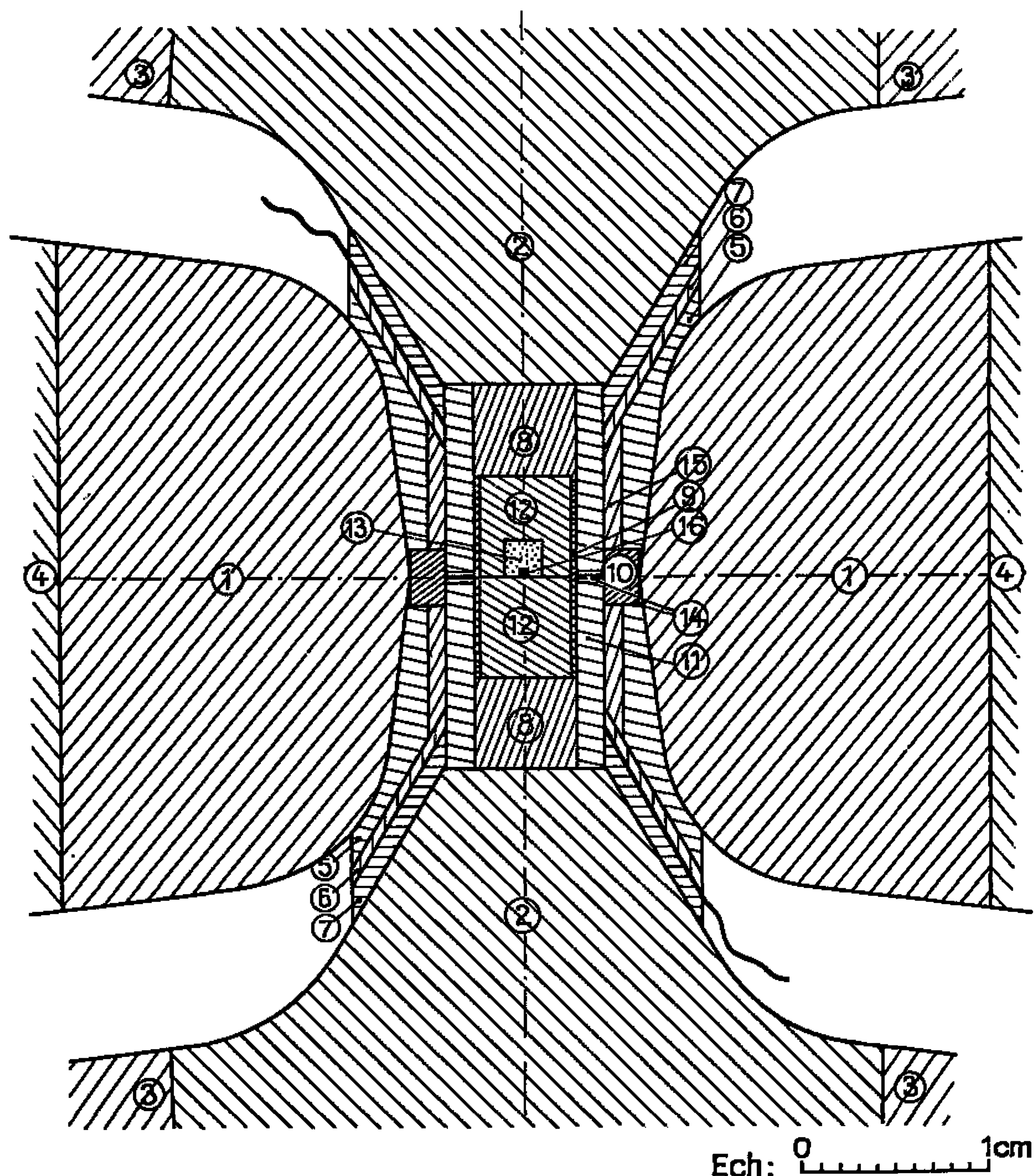


Fig. 1.

1, cœur du belt en carbure de tungstène; 2, pistons en carbure de tungstène; 3, frette interne des pistons; 4, bague multiplicatrice de pression du cœur; 5, cône profilé en pyrophillite; 6, cône métallique en acier mi-dur; 7, cône pyrophillite; 8, cale intermédiaire en acier Stub ou CW; 9, four en nickel; 10, bague en pyrophillite; 11, fourreau externe en pyrophillite; 12, fourreau interne en pyrophillite; 13, échantillon à expérimenter; 14, passage thermocouple; 15, bague tronconique en acier; 16, thermocouple.

a. L'hexogène. — Le produit utilisé était très pur et sous une seule forme allotropique α. Quel que soit le chemin compression-chauffage suivi, les points (Pd, Td) caractéristiques de la décomposition se répartissent sur deux courbes repérées (A) et (B); la branche (B) représentant les 50 % d'échantillons ne s'étant pas décomposés.

Notons, par ailleurs, que l'ordonnée à l'origine de (A) correspond au point de fusion connu de l'hexogène.

b. Tolite. — Nous avons travaillé sur un produit industriel contenant trois phases α, β, γ, et peut-être quelques traces de résidus de fabrication (dinitrotoluène, xylènes). Le même phénomène est constaté, mais, en outre, nous avons obtenu de nombreux points dans la zone comprise entre les branches (C) et (D).

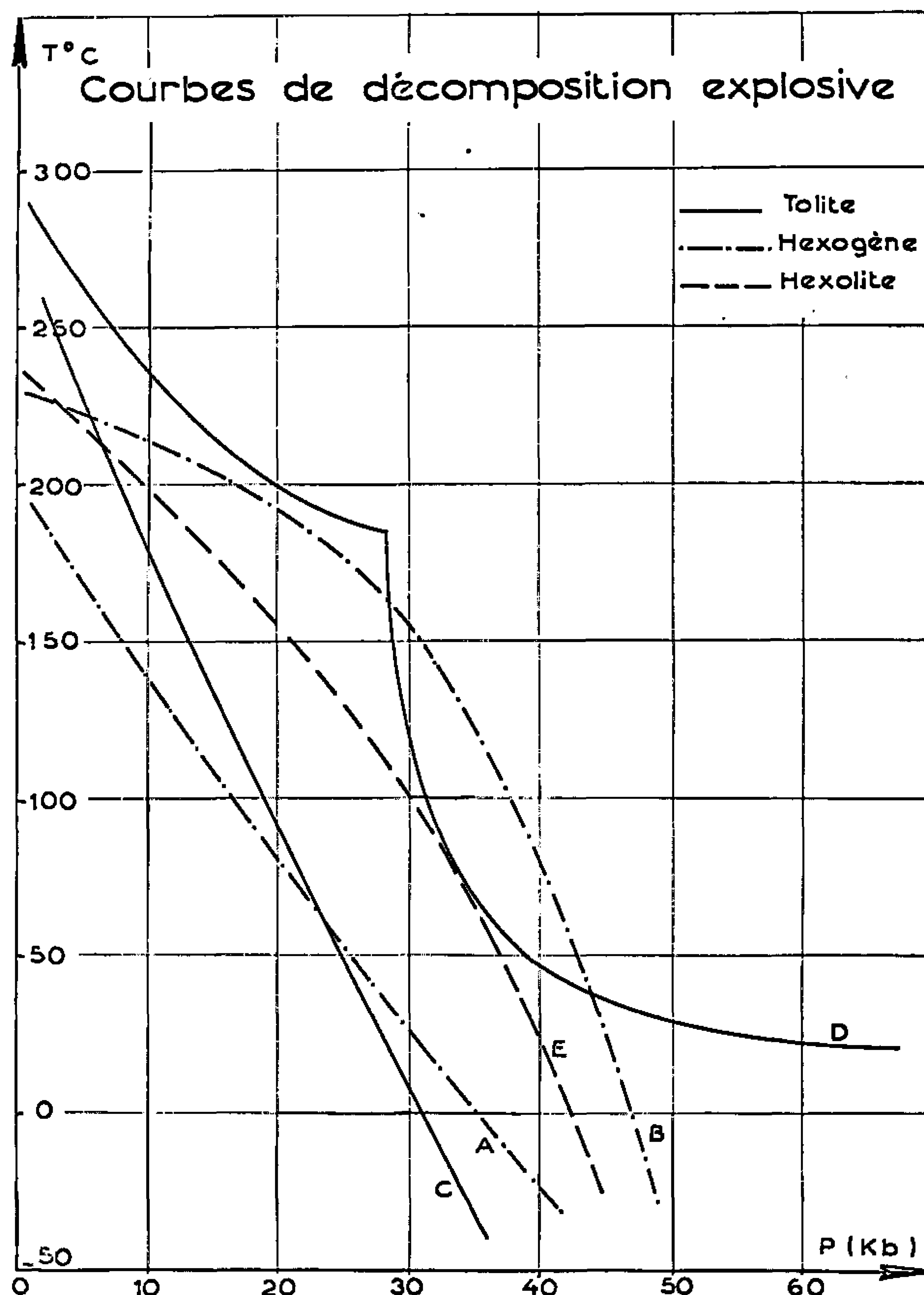


Fig. 2.

c. Hexolite. — C'est un produit industriel qui contient, en plus des deux corps ci-dessus, un enrobage de stabilisation; fait surprenant pour un mélange des deux précédents, les points semblent se centrer sur une seule courbe (E).

Si nous superposons les trois courbes (*fig.* 2), nous voyons, et c'est là le point important, que leur température de décomposition diminue très vite lorsque la pression augmente.

Nous remarquons, en outre, que la courbe (E) est assez voisine des branches (B) et (D). Ceci associé à la présence du liant permet d'avancer

une explication plausible : les branches inférieures telles que (A) et (C) pourraient correspondre à une transformation (allotropique, par exemple) du matériau étudié, dont l'énergie serait juste suffisante pour déclencher la décomposition. Ceci expliquerait la présence d'une branche unique (A) pour l'hexogène qui est très pur et la grande dispersion de la tolite qui peut présenter plusieurs transformations. Par contre, l'enrobage pourrait, par son action flegmatisante, expliquer la moindre dispersion de l'hexolite.

(*) Séance du 17 août 1966.

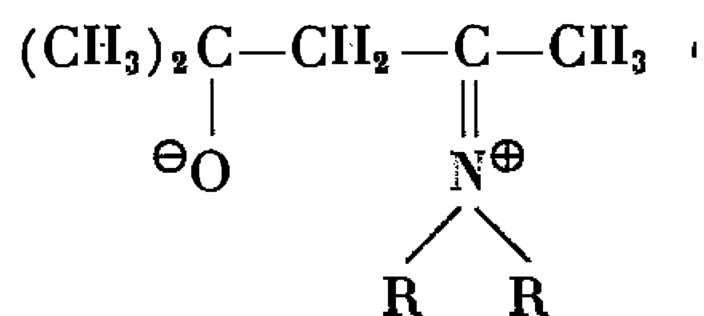
(1) BOWDEN et YOFFE, *Butterworths Scientific Publication*, London, 1958, p. 34-61.
(2) H. T. HALL, *Rev. Scient. Instr.*, 31, n° 2, 1960, p. 125-131.
(3) P. W. BRIDGMAN, *J. Chem. Phys.*, 15, n° 5, 1960, p. 311-331.
(4) F. P. BUNDY, *J. Appl. Phys.*, 32, n° 3, 1961, p. 483-488.
(5) R. E. HANNEMAN et N. M. STRONG, *J. Appl. Phys.*, 36, n° 2, 1965, p. 523-528.
(6) F. P. BUNDY et R. H. WENTORF Jr, Butterworths, Londres, 1962, p. 18-22.
(7) J. BERGER, I. FAVIER et Y. NAULT, *Ann. Phys.*, n° 5, 1960, p. 771.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Documentation du Centre d'Études de Vaujours,
B. P. n° 7, *Sevran, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le mécanisme de décétolisation de la diacétone-alcool.* Note (*) de M. **Stefan Kinastowski**, transmise par M. René Lucas.

Nous avons établi, par une étude cinétique, que la diacétone-alcool se décétolise selon le mécanisme dit de « Lowry ».

Les travaux de F. H. Westheimer et H. Cohen (1) sur la décétolisation de la diacétone-alcool en solution aqueuse ont montré que les amines primaires et secondaires (mais non tertiaires) sont des catalyseurs plus forts que ne le laisseraient supposer leurs basicités. Il semblait donc que c'est un effet spécifique des amines primaires et secondaires qui, en réagissant avec le groupement carbonylique, peut donner le produit (hypothétique) intermédiaire (2),



qui devrait être plus réactif que la diacétone-alcool (2).

Nos travaux sur l'échange d'ions ont montré que les amines primaires et secondaires (mais non tertiaires) et leurs sels sont des catalyseurs d'échange d'ions suivant le mécanisme push-pull [(3), (4)]. Étant donné que F. H. Westheimer et H. Cohen (1) ont utilisé des solutions tampons contenant les amines et leurs sels, on peut supposer que la décétolisation est due à une réaction simultanée d'une amine et de son sel avec la diacétone-alcool, selon le mécanisme dit de Lowry (5).

Ce travail a été entrepris dans le but d'élucider le mécanisme de la décétolisation et, plus particulièrement, l'influence des sels d'amines sur la cinétique de cette réaction. Nous avons étudié ainsi la décétolisation de la diacétone-alcool sans solvant (pour éliminer au maximum les influences secondaires).

En R. M. N. (Varian A 60, repère interne T. M. S.) les positions légèrement différentes des CH_3 de l'acétone et de la diacétone-alcool nous ont permis de doser l'acétone dans le mélange (*fig.* 1).

La méthode est précise parce que la disparition d'une molécule de diacétone-alcool correspond à la formation de deux molécules d'acétone, ce qui se traduit par le signal de 12 protons équivalents.



$$(a)\qquad (CH_3)_2COHCH_2COCH_3 \rightleftharpoons 2CH_3COCH_3.$$

Le choix de la diacétone-alcool pour l'étude de la condensation du type aldolique est également avantageux pour d'autres raisons : contrairement à l'acétaldéhyde elle ne s'oxyde pas et ne donne pas de produits de crotoni-

sation et de polymérisation. Les spectres R. M. N. montrent que, dans les conditions de réaction, les produits secondaires de décétolisation ne se forment pas.

La cinétique a été étudiée à 23°C, la réaction s'effectuant dans des tubes R. M. N. scellés; tous les mélanges ainsi que le remplissage des tubes ont été effectués dans une boîte à gants, sous atmosphère d'azote pur (exempt de CO_2 et H_2O).

Les résultats sont exprimés à partir de la vitesse initiale V_0 trouvée par extrapolation ([6]). La concentration initiale de la diacétone-alcool restant constante (95 % molaire), nous avons exprimé la vitesse V_0 en pourcentage molaire par heure de transformation du produit de départ.

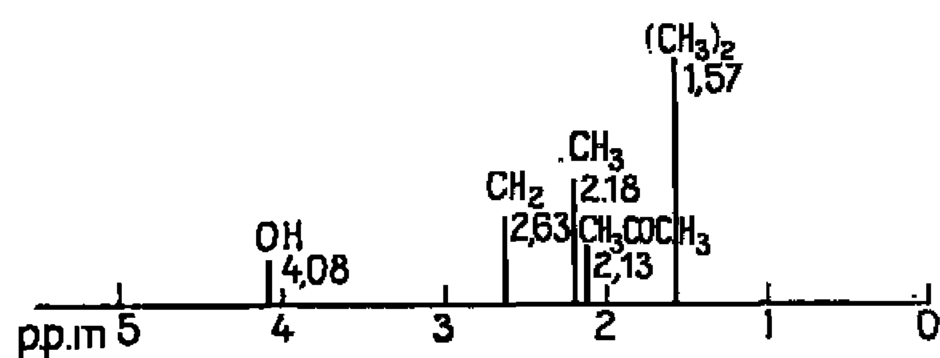


Fig. 1.

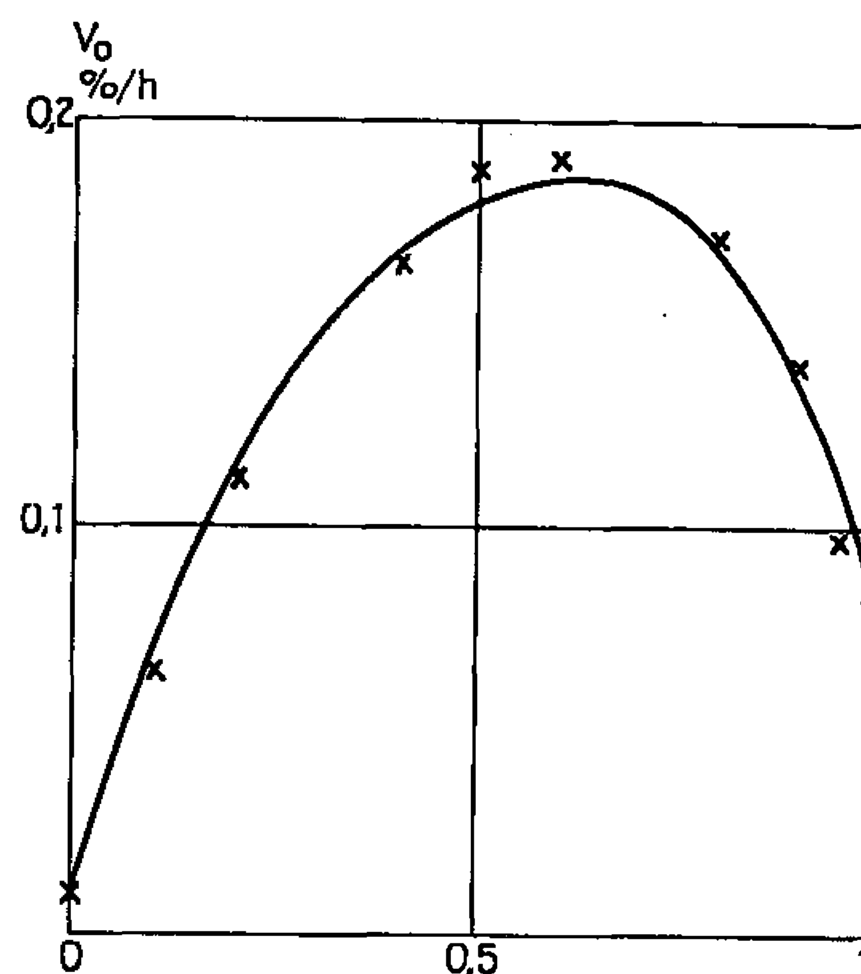
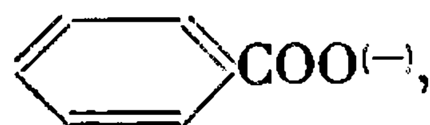


Fig. 2.

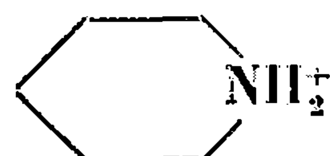
La figure 2 représente la vitesse initiale de décétolisation de la diacétone-alcool en fonction de la fraction molaire de benzoate de pipéridine dans le mélange (5 % molaire) de pipéridine + benzoate de pipéridine. La courbe présente l'allure typique d'effet push-pull [([3]), ([7])]. On voit que l'action catalytique de la pipéridine pure est négligeable.

En augmentant progressivement la fraction molaire du sel, la vitesse de décétolisation croît, passe par un maximum, puis décroît sans devenir nulle pour le benzoate de pipéridine pur.

Cette action du benzoate de pipéridine pur pourrait être attribuée à l'anion

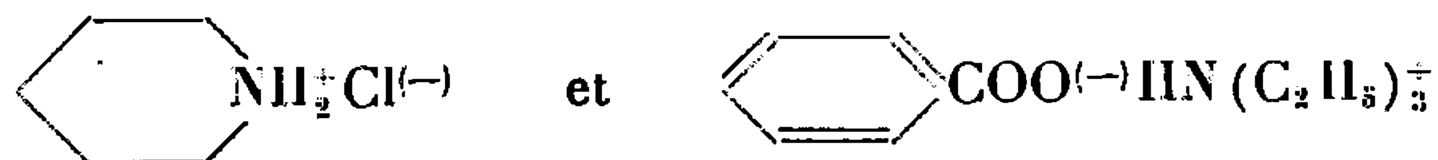


au cation

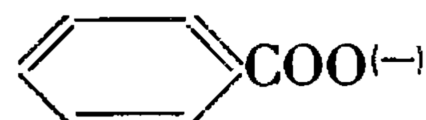


ou à l'action simultanée des deux.

Cette indétermination a pu être levée grâce à des expériences sur la décétolisation en présence des sels voisins :



Ces deux sels purs ne catalysent pas la réaction. Or la basicité de $Cl^{(-)}$ et l'acidité de $HN(C_2H_5)_3^+$ étant pratiquement négligeables, il semble établi que la réaction (*a*) est due à une action simultanée de la base

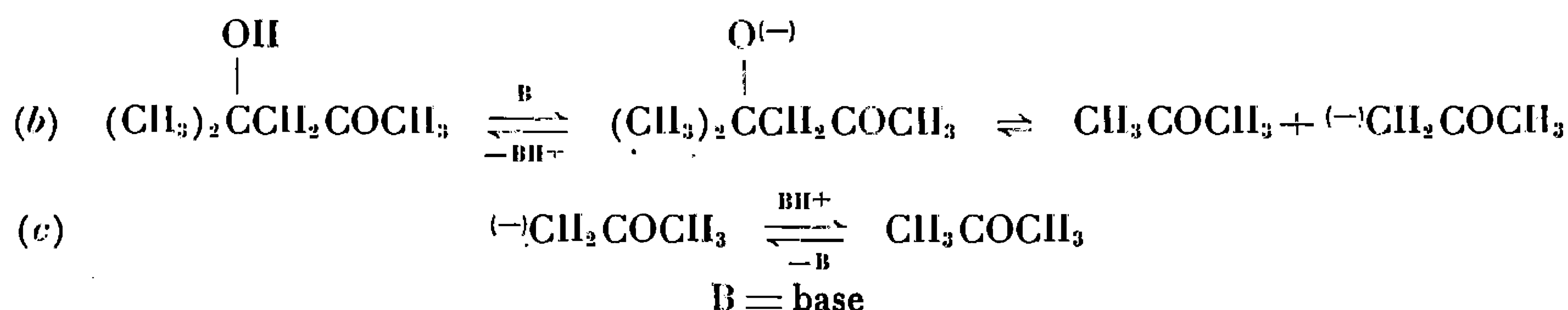


et de l'acide



Le mélange pipéridine + benzoate de pipéridine réagit non seulement selon le mécanisme ci-dessus, mais surtout grâce à une action simultanée de la pipéridine (base) et du cation NH_2^+ (acide).

Bien que ces conclusions soient évidentes, elles sont en contradiction avec certaines opinions sur le rôle du sel dans les réactions de condensations de type aldolique. Jusqu'à présent, on a expliqué l'action du cation $>NH_2^+$ comme donneur de proton : il serait indispensable pour stabiliser l'anion formé dans les réactions intermédiaires ([8]). Cette opinion peut être représentée par le schéma réactionnel suivant ([8]) :



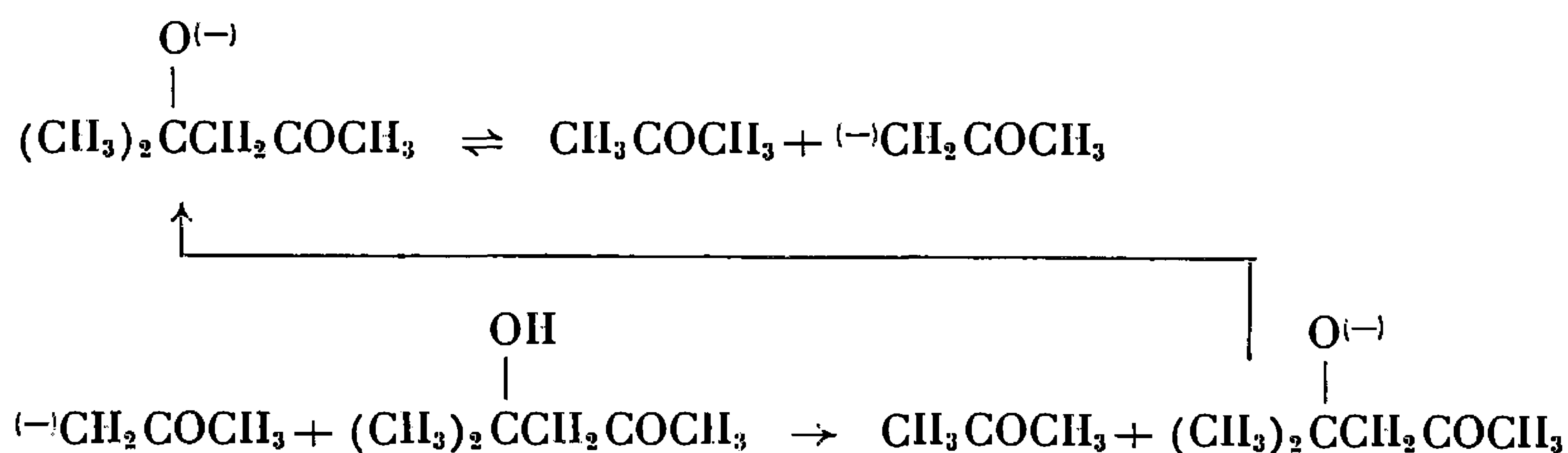
Le cation BH^+ devrait être indispensable pour la réaction (*c*).

Pour démontrer qu'une interprétation de ce genre est erronée, nous avons effectué l'expérience suivante : quand on fait agir des traces de sodium métallique sur la diacétone-alcool on voit se dégager de l'hydrogène avec formation d'alcoolate



Un tel système est très réactif et la vitesse (très grande) de formation de l'acétone n'est pas mesurable.

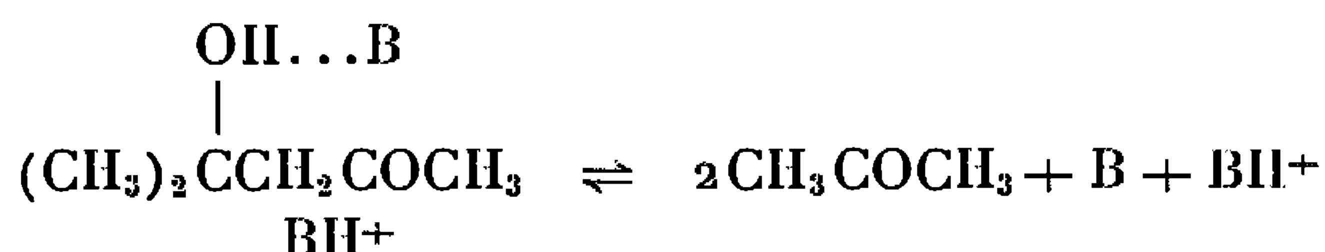
Étant donné que le système est très simple, le schéma est le suivant :



La dernière réaction établit que l'anion $^{(-)}CH_2COCH_3$ peut se stabiliser en retirant le proton d'une molécule de la diacétone-alcool. Or BH^+ n'est pas indispensable pour stabiliser l'anion $^{(-)}CH_2COCH_3$.

Nous avons d'ailleurs montré ([4]) que la pipéridine pure n'échange pas ses protons avec la diacétone-alcool $\left[\begin{array}{c} OH \\ | \\ (CH_3)_2CCH_2COCH_3 \end{array} \text{ ne se forme pas}\right]$. D'après nos résultats il faut donc absolument rejeter l'existence des réactions (*b*) et (*c*).

Nous proposons donc le mécanisme suivant de décétolisation de la diacétone-alcool :



Ce mécanisme dit de Lowry ([5]) se trouve d'ailleurs confirmé par notre travail ([4]) sur l'interaction entre la diacétone-alcool, les amines secondaires et leurs sels. Il correspond également aux opinions de H. Henecka ([9]) et C. G. Swain ([10]).

(*) Séance du 22 août 1966.

([1]) F. H. Westheimer et H. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 90.

([2]) L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, 1940, p. 345.

([3]) S. Kinastowski et Z. Pajak, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1774.

([4]) S. Kinastowski, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5089.

([5]) T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2554.

([6]) A. Broche et R. Gibert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 131.

([7]) S. Kinastowski, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 961.

([8]) M. Julia, *Mécanisme électronique en chimie organique*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, chap. X.

([9]) H. Henecka dans Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, IV, nº 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, p. 26.

([10]) C. G. Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4578.

(*Université de Poznan, Grundwaldska 6, Poznan 2, Pologne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Description d'une nouvelle technique de préparation de lames minces métalliques. Application à l'examen de joints de grains orientés en microscopie électronique par transmission.* Note (*) de MM. **Jacques Lévy** et **Claude Goux**, transmise par M. Georges Chaudron.

Par sciage électrolytique, il est possible de découper, dans des échantillons métalliques divers, des lamelles d'épaisseur inférieure à 0,1 mm. Ces lamelles, amincies par polissage électrolytique, peuvent être examinées par transmission en microscopie électronique. Appliquée à des bicristaux d'aluminium orientés avec précision, cette technique a permis de mettre en évidence certains aspects caractéristiques de la structure des joints intergranulaires.

L'étude des joints intergranulaires en microscopie électronique par transmission a été limitée, jusqu'ici, au cas de parois de polygonisation, c'est-à-dire à des joints de très faible désorientation ([1]). Presque toujours, l'examen de joints fortement désorientés conduit à l'observation de franges d'épaisseur. C'est très exceptionnellement et de manière peu sûre que certains éléments de la structure du joint ont été mis en évidence ([2]). Cette situation tient à deux causes : d'une part, les joints observés, pris

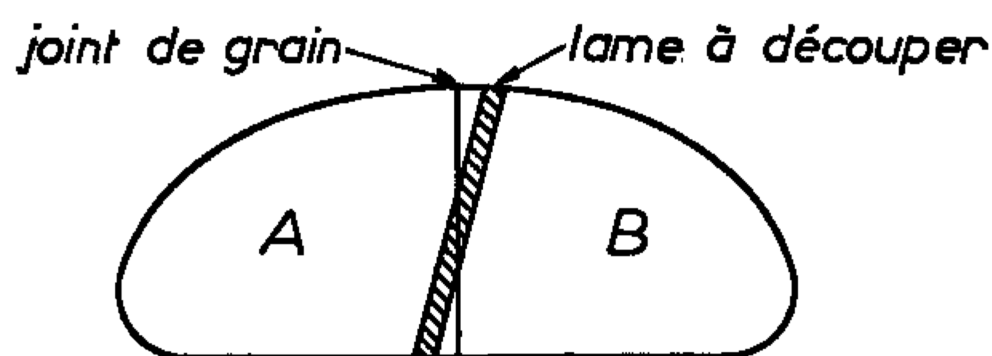


Fig. 1. — Découpage d'une lame mince bicristalline.
(Section par un plan perpendiculaire à l'axe de flexion grossie 3 fois.)

au hasard dans des échantillons polycristallins, sont orientés de manière quelconque; d'autre part, ils se trouvent presque toujours fortement inclinés sur le plan de la lame mince examinée.

Nous avons mis au point une méthode permettant d'étudier de manière satisfaisante des joints intergranulaires pris dans des bicristaux d'aluminium orientés avec précision et préparés par fusion et solidification lente sous vide ([3]).

La préparation de la lame mince doit évidemment exclure tout écrouissage. A l'aide d'une scie électrolytique ([3]), nous commençons donc par découper une lamelle aussi mince que possible et située, en quelque sorte, à cheval sur le joint de grains. En effectuant deux traits successifs (*fig.* 1), il est possible d'obtenir une lamelle d'épaisseur inférieure à 0,1 mm et d'une surface voisine de 40 mm^2. Cette première opération est la plus délicate, car les deux faces de la lamelle et le plan du joint doivent présenter

un bon parallélisme. A cet effet, pendant le découpage, l'échantillon est placé sur un support orientable et les défauts de parallélisme restent certainement inférieurs à 5°. L'ébauche ainsi obtenue subit alors une attaque légère à l'eau régale fluorée de manière à faire apparaître la position du joint intergranulaire (car il sera nécessaire, ultérieurement, de pouvoir localiser le joint avec précision). Des lames minces observables sont enfin obtenues par polissage électrolytique au bain acétoperchlorique de Jacquet. Grâce à l'attaque préliminaire, le joint reste visible en fin d'opération, ce qui permet de découper des lambeaux bicristallins.

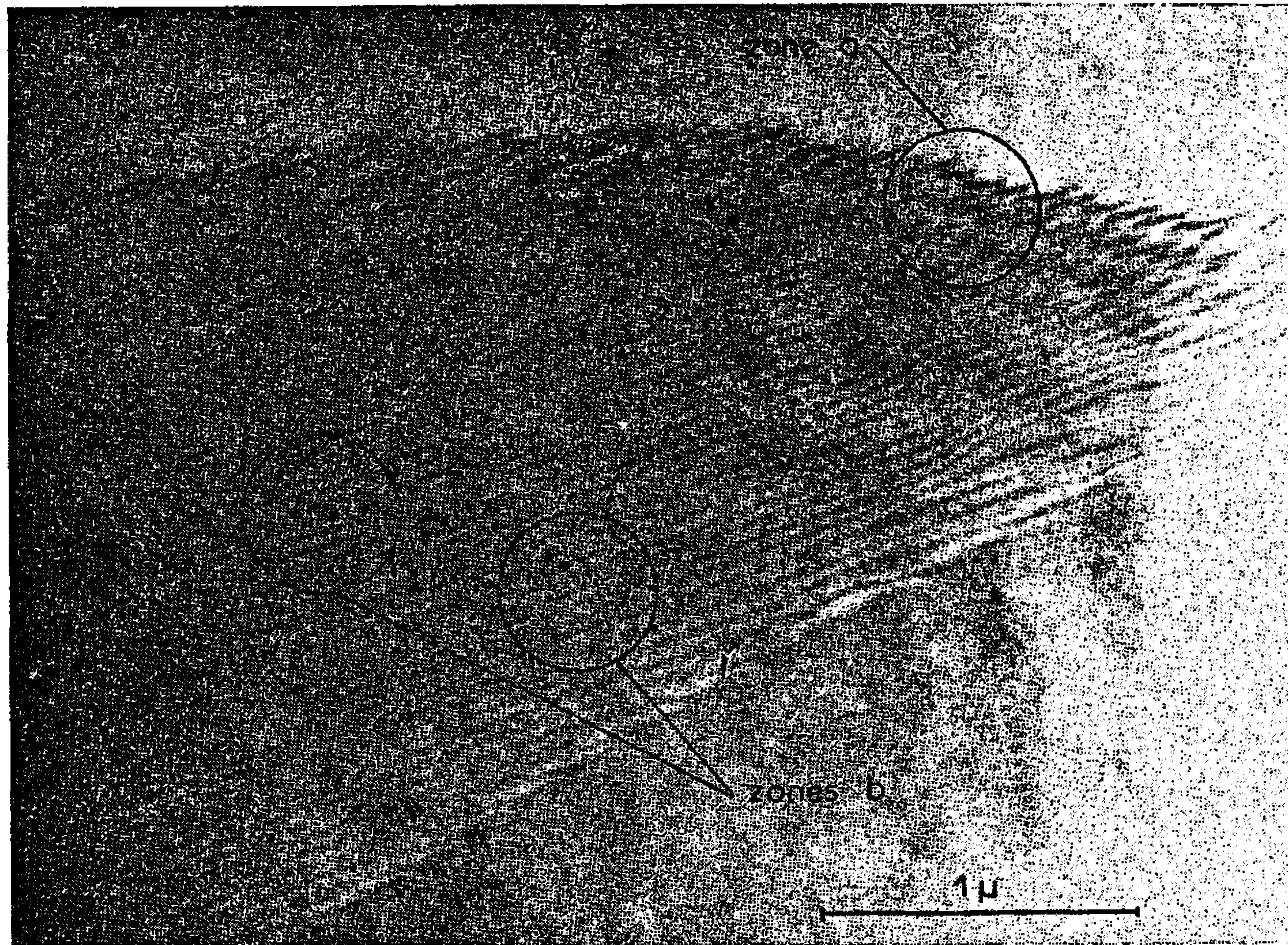


Fig. 2. — Moiré de rotation sur un joint de flexion symétrique désorienté de 10° autour de [001].

Cette technique de préparation, que nous avons déjà utilisée pour un grand nombre d'échantillons d'aluminium semble générale et a été appliquée à d'autres métaux (magnésium et alliages de fer).

L'étude des bicristaux orientés nous a permis de montrer que les joints pouvaient donner lieu, simultanément ou non, à trois types différents de contrastes faisant apparaître des franges d'épaisseur, un phénomène de moiré, ou des éléments liés à la structure du joint. Nous nous limiterons ici aux joints de flexion symétriques obtenus par désorientation autour de l'axe commun [001].

Sur la figure 2 apparaissent des franges correspondant à un moiré de rotation [4]. Ce phénomène est dû au fait que les axes [001] des deux cristaux A et B, tout en étant très voisins, ne coïncident pas exactement. Les axes $[001]_A$ et $[001]_B$ étant dans le plan de joint, donc, approximativement, dans le plan de la lame, il est possible de placer les deux cristaux

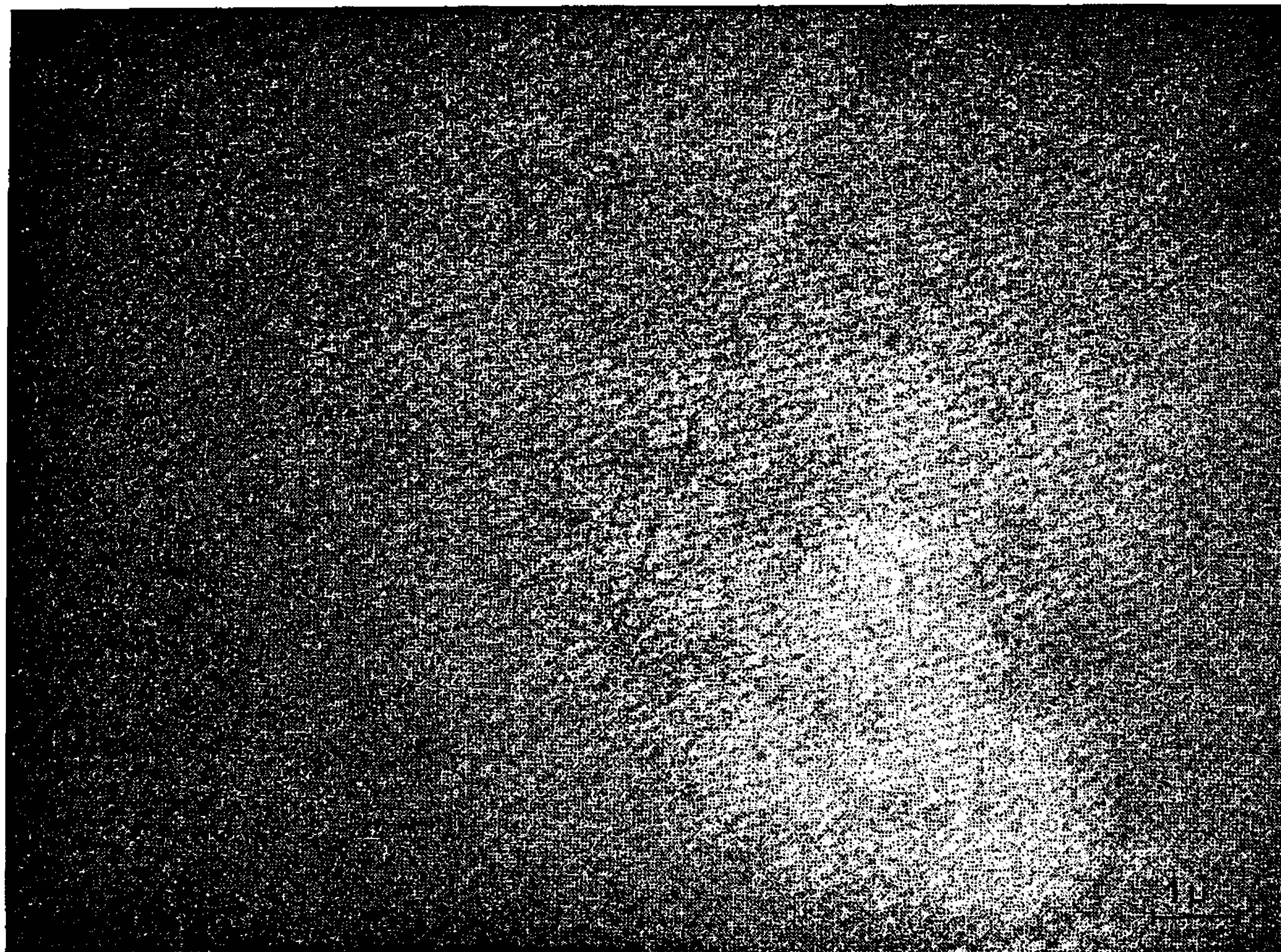


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Joint de flexion symétrique de 53° autour de [001].

simultanément en position de Bragg approchée sur les plans $(002)_A$ et $(002)_B$. Le phénomène de double diffraction qui conduit à la formation des franges de moiré peut, alors, se produire. Conformément à la théorie [4], les franges sont parallèles à la direction [001] commune. L'interfrange est, ici, de 320 Å et correspond à un angle γ de 20 mn d'arc environ.

La figure 2 montre également que le contraste des franges s'inverse au passage des contours d'épaisseur (zone *a*); on voit avec netteté, dans les zones *b*, les perturbations dues à la présence de dislocations, elles-mêmes bien visibles. Le moiré disparaît dès que le faisceau n'est plus en position de Bragg sur les plans (002).

Les figures 3 et 4 sont des micrographies relatives à un joint de flexion symétrique désorienté de 53° autour de l'axe [001]. Le système de franges parallèles à [001] reste visible même en l'absence d'un phénomène de double diffraction, par exemple dans l'observation en champ noir par diffraction sur un plan réticulaire non commun aux deux cristaux.

Il ne s'agit donc pas d'un phénomène de moiré, mais bien de lignes caractéristiques de la structure du joint. L'interprétation que nous avons pu en donner n'est pas complète mais, dans tous les cas, il s'agit certainement de défauts linéaires présentant une parenté avec les dislocations du modèle de Burgers ([5]). Une série d'observations cohérentes nous a montré que l'intervalle entre ces franges est lié, lui aussi, au léger défaut de coïncidence des axes [001] des deux cristaux proches de l'axe de réflexion. Les nombreux défauts transversaux qui apparaissent sont généralement parallèles à la trace sur le plan du joint, des divers plans de glissement et nous semblent liés au mécanisme de la solidification des cristaux.

Dans tous les cas, ces observations montrent que, même dans les joints de forte désorientation la structure est déterminée par un schéma précis ([6]) et non par un chaos aléatoire [([7]), ([8]), ([9])]. Parmi les divers types de joints que nous avons examinés jusqu'à maintenant figurent des joints de flexion symétriques de faible désorientation sur lesquels nous nous proposons de revenir prochainement.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

([1]) A. Berghezan et A. Fourdeux, 4e *Colloque de Métallurgie, Propriétés des joints de grains*, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1961, p. 127.
([2]) A. Keh, *Direct observations of Imperfections in Crystals*, J. Wiley et Sons, 1962, p. 213.
([3]) C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661.
([4]) Gevers, *Phil. Mag.*, 7, 1962, p. 1681.
([5]) Burgers, *Proc. Acad. Sc. Amst.*, 42, 1939, p. 293.
([6]) C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 769.
([7]) N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, 60, 1948, p. 391.
([8]) T. S. Ke, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 274.
([9]) R. Smoluchowski, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 482.

(*Laboratoire de Métallurgie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Loire.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Chaleur d'activation en fluage secondaire des alliages Al-Mg.* Note (*) de MM. **Jacques Vergnol**, **Jules Caisso** et **Raymond Jacquesson**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des expériences de fluage à diverses températures ont été réalisées sur des alliages d'aluminium à faible teneur en magnésium.

Un maximum de l'énergie d'activation a été observé. Il se situe dans un intervalle de température qui se déplace avec la teneur en magnésium et il est en corrélation étroite avec le phénomène Portevin-Le Chatelier qui se manifeste dans la déformation par traction.

On sait que les alliages Al-Mg tractionnés à vitesse unitaire constante $\dot{\varepsilon}$, présentent les particularités suivantes :

a. Le phénomène Portevin-Le Chatelier [1] se manifeste à l'intérieur d'un domaine ($\dot{\varepsilon}$, T). La largeur (T_1, T_2) dépend peu de la concentration C en magnésium, mais les températures T_1 et T_2 diminuent lorsque C croît, par exemple de 50°K lorsque C passe de 3 à 5 % [2].

b. La limite élastique σ_E, qui continue à décroître quand T croît au-delà de T_1, passe par un minimum, puis augmente et prend une valeur maximale pour une température T_m qui décroît lorsque C croît : T_m décroît sensiblement de 50°K lorsque C croît de 3 à 5 %.

Ces mêmes alliages, déformés par fluage, présentent une troisième particularité : l'énergie d'activation Q varie d'une manière non monotone en fonction de T.

C'est ce fait simplement signalé par J. E. Dorn [3] qui a été précisé et rattaché aux autres propriétés de ces alliages.

Résultats expérimentaux. — En fluage secondaire, nous avons vérifié qu'à toute température (intérieure ou extérieure au domaine T_1, T_2) la vitesse unitaire de déformation $\dot{\varepsilon}_s$ est liée à la contrainte constante σ par la loi générale du fluage [4] :

$$\dot{\varepsilon}_s = B\sigma^a,$$

B et *a* n'étant fonction que de T.

Les réseaux de courbes correspondants (*fig.* 1, pour l'alliage A_9G_3 à 3 % de magnésium) nous permettent de calculer $\dot{\varepsilon}_s$ à contrainte σ constante pour différentes valeurs de T, d'où l'on déduit l'énergie d'activation Q par la relation d'Arrhénius :

$$Q = -R\,\frac{d(\mathrm{Log}\,\dot{\varepsilon}_s)}{d\left(\frac{1}{T}\right)},$$

où R est la constante des gaz parfaits.

On constate que :

— Pour les plus faibles températures d'expérimentation (par exemple $T < 108$°C pour $C = 5$ %) on obtient une valeur de Q voisine de

32 kcal/mole, indépendante de T, mais qui augmente lorsque σ décroît : c'est la chaleur d'activation Q_g du glissement des dislocations.

— De même, pour les températures les plus élevées (par exemple T > 188°C pour C = 5 %) on obtient une valeur de Q de l'ordre de 36 kcal/mole, indépendante de T et qui augmente lorsque σ décroît : c'est la chaleur d'activation Q_m de montée des dislocations.

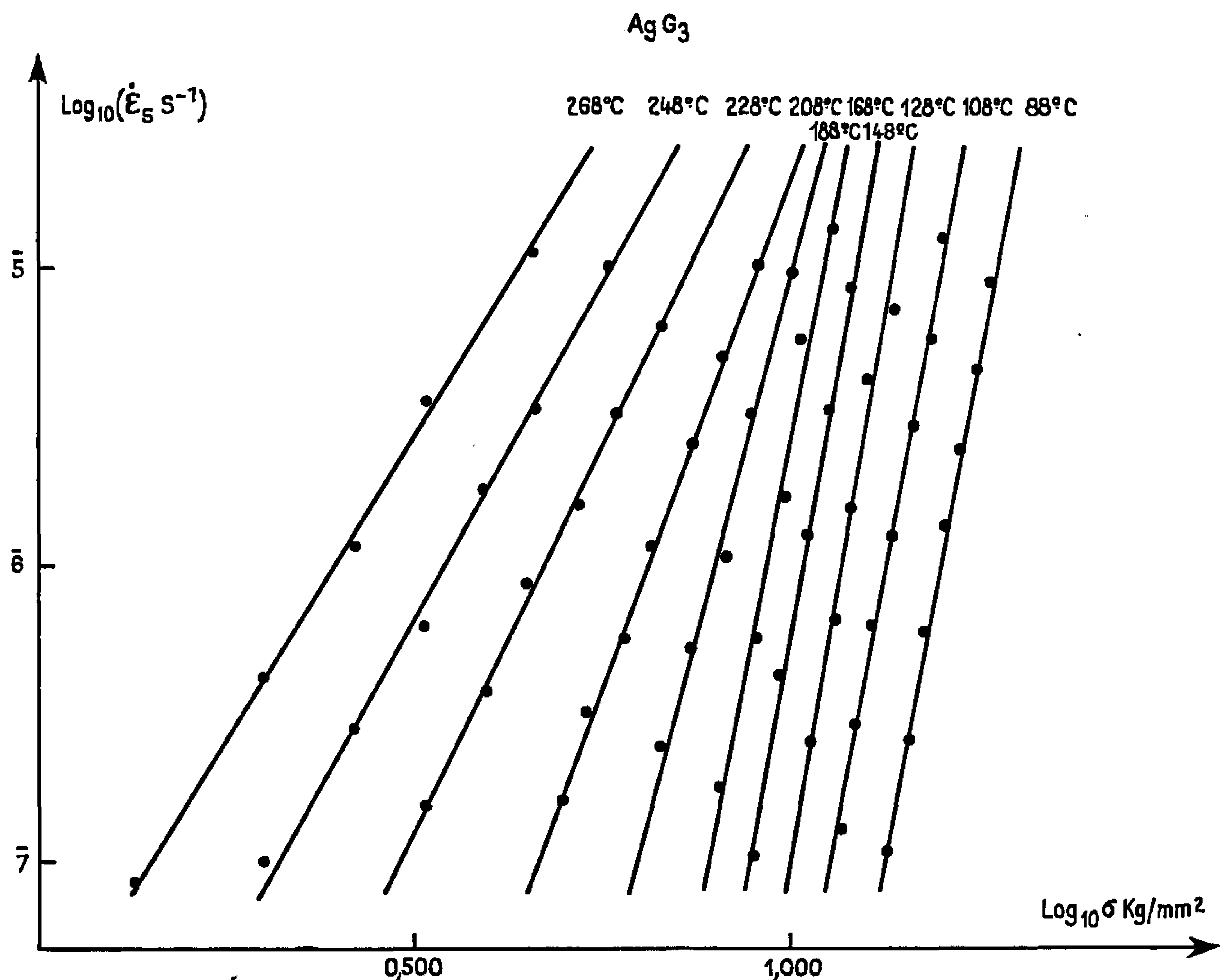


Fig. 1. — Variation de la vitesse du fluage secondaire avec la contrainte et la température.

Si ces deux mécanismes seulement intervenaient dans le fluage, Q varierait de façon monotone de Q_g à Q_m entre ces températures suivant la participation relative de chacun des deux mécanismes. Or, nous constatons qu'à contrainte σ donnée, Q *passe par un maximum entre deux températures* T_a *et* T_b. Ainsi pour C = 5 % (Q est exprimé en kcal/mole) :

σ (kg/mm²).	T (°C). 198°.	178°.	158°.	138°.	118°.	98°.
14,5.........	34	36	40,5	49	–	–
16,5.........	–	33	35,5	43,5	38	34
18,5.........	–	–	34	39,5	36	32

On a sensiblement $T_a = 108°C$ et $T_b = 188°C$. Pour C = 3 %, on a $T_a = 158°C$ et $T_b = 218°C$, le maximum de Q se situant à T = 190°C environ. J. E. Dorn a signalé pour C = 3,2 % un maximum de Q voisin de 80 kcal/mole pour T = 53°C, mais pour des contraintes plus faibles que les nôtres et sans préciser dans quelle phase du fluage il a effectué ses mesures ([3]).

La variation non monotone de Q dans l'intervalle $(T_a T_b)$ implique l'existence *d'un processus transitoire de déformation distinct des deux précé-*

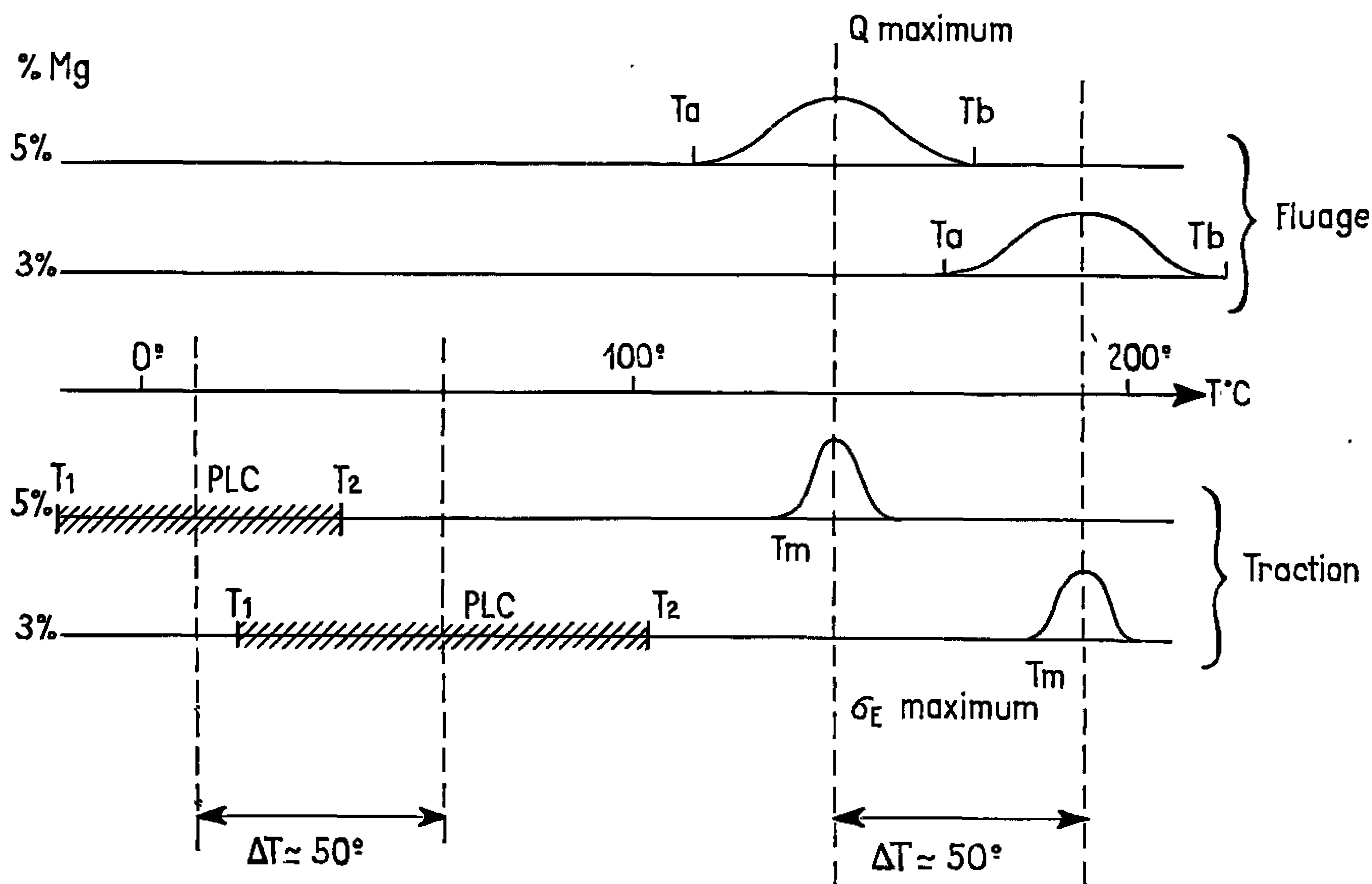


Fig. 2. — Anomalies dans la déformation des alliages Al-Mg par traction et par fluage.

dents qui régissent la déformation pour $T < T_a$ et $T > T_b$, avec $Q = Q_g$ et $Q = Q_m$ respectivement.

D'autre part, l'intervalle $(T_a T_b)$ se déplace vers les basses températures lorsque la concentration C en atomes dissous croît : le décalage est de 50°K lorsque C passe de 3 à 5 %. Il est égal au décalage que subit l'intervalle $(T_1 T_2)$ lorsque C varie de 3 à 5 %, et de même sens.

De plus, la température T_m du maximum de σ_E en traction se situe au milieu de l'intervalle $(T_a T_b)$ et se déplace avec lui de 50°K vers les basses températures lorsque C croît de 3 à 5 %. La figure 2 illustre ces résultats.

Conclusion. — La corrélation ainsi mise en évidence entre l'instabilité mécanique qui se manifeste en traction, le maximum de σ_E et le maximum

d'énergie d'activation qui apparaît en fluage permet de conclure à une origine identique de ces trois phénomènes, liée à l'état structural de l'alliage.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) A. PORTEVIN-LE CHATELIER, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 507.

(2) J. CAISSO, *Contribution à l'étude du phénomène Portevin-Le Chatelier* (*Thèse de Doctorat d'État*, Poitiers, 1958).

(3) N. R. BORCH, L. A. SHEPARD et J. E. DORN, *Activation energies for creep of an α solid solution of magnesium in aluminium*, University of Berkeley, 1958.

(4) G. SHOECK, *Theory of creep*, in *Creep and recovery*, p. 199, Published by A. S. M. Cleveland, Ohio, 1956.

(*Laboratoire de Métallurgie physique,
Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de l'enchaînement séquencé ou statistique des additions* 1.4 cis *et* 3.4 *dans les polyisoprènes par spectrophotométrie infrarouge.* Note (*) de MM. **François Assioma** et **Jean Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié, par spectrophotométrie infrarouge et R. M. N., la microstructure de polyisoprènes constitués par des proportions voisines d'additions 1.4-*cis* et 3.4 obtenus par polymérisation sur métaux alcalino-terreux et sur catalyseurs du type Ziegler-Natta. L'analyse des spectres infrarouges fait apparaître des différences fondamentales dans les microstructures des deux types d'échantillons. Ces différences peuvent être expliquées en admettant que les échantillons du premier type sont des copolymères séquencés et les autres des copolymères statistiques.

Au moyen de la spectrométrie d'absorption infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire, nous avons étudié la microstructure de deux séries de polyisoprènes ne contenant que des additions 1.4 et 3.4, la première préparée par catalyse sur métaux alcalino-terreux [(1), (2)], la seconde par catalyse Ziegler-Natta [(3), (4)]. L'analyse des spectres infrarouges a été faite selon la méthode de Ciampelli, Morero et Cambini (5) qui est basée sur l'absorption des groupes méthyles vers 1380 cm^{-1} (vibration de déformation symétrique) pour la détermination des additions 1.4-*cis* et 1.4-*trans* et sur l'absorption du groupe isopropényle à 888 cm^{-1} pour les additions 3.4 (vibration de déformation hors du plan des hydrogènes $H_2C{=}C\langle$). Cette dernière fréquence est également utilisée dans les méthodes d'analyse plus anciennes [(6) à (11)]. L'analyse des spectres de R. M. N. a été faite selon la méthode de Hung Yu Chen [(12), (13)] à partir des pics de résonance des protons portés par les carbones insaturés.

Résultats expérimentaux. — 1° La détermination des taux d'additions 1.4-*cis* et *trans* et 3.4 dans les échantillons préparés par catalyse sur métaux alcalino-terreux a donné des résultats tout à fait concordants par les deux méthodes (tableau I).

Tableau I.

Polyisoprènes obtenus par catalyse sur métaux alcalino-terreux.

Échantillons (référence).	3.4 (%). Infrarouge.	3.4 (%). R. M. N.	1.4-*cis* (%). Infrarouge.	1.4-*cis* (%). R. M. N.	1.4-*trans* (%). Infrarouge.	1.4-*trans* (%). R. M. N.
(1)......	24 ± 5	28 ± 5	55 ± 5	53 ± 5	21 ± 5	19 ± 5
(1)......	66	70	28	30	6	–
(2)......	43	44	52	56	5	–
(2)......	32	30	68	70	ε < 5	–

Notons que l'analyse des spectres infrarouges a été faite en utilisant, pour déterminer les teneurs en additions 3.4, la valeur de l'absortivité $\varepsilon_{3-4}^{888} = 101$ l.mole⁻¹.cm⁻¹ mesurée par Ciampelli, Morero et Cambini [5] sur un polyisoprène 3.4.

2° L'analyse des spectres de R. M. N. des échantillons obtenus par catalyse Ziegler-Natta ne présente aucune particularité. L'exploitation des résultats conduit à une insaturation pratiquement égale à 100 %, valeur retrouvée par des dosages chimiques en présence de ICl [13]. Ce résultat élimine toute modification notable de la microstructure par des cyclisations (tableau II).

Tableau II.

Polyisoprènes obtenus par catalyse Ziegler-Natta.

Échantillons (référence).	3.4 (%).		1.4-*cis* (%).	
	Infrarouge.	R. M. N.	Infrarouge.	R. M. N.
(3)	?	55	?	45
(3)	–	53	–	47
(4)	–	60	–	40

Par contre, l'application à ces échantillons de la méthode telle qu'elle a été décrite pour analyser les spectres infrarouges s'est révélée impossible. En effet, bien qu'un taux important d'additions 1.4-*cis* soit mis en évidence par les absorptions à 3 035 cm⁻¹ (ν —C=CH—), 835 cm⁻¹ (δ_{oop}=CH—) et 572 cm⁻¹, la détermination du taux d'additions 3.4 à 888 cm⁻¹, en utilisant la valeur ε_{3-4}^{888} cm⁻¹ de Ciampelli et coll., aboutirait à des taux d'insaturation très supérieurs à 100 %.

Discussion des résultats. — Il ressort de ces expériences que les deux séries de polyisoprènes 1.4-*cis* 3.4 se distinguent certainement par des différences fondamentales dans les modes d'enchaînement des motifs 1.4-*cis* et 3.4, différences que la discussion des résultats de la spectrométrie d'absorption infrarouge va permettre de préciser.

Dès 1959, Golub [14] a remarqué sur les spectres infrarouges d'échantillons constitués par des quantités équivalentes des formes *cis* et *trans* des additions 1.4 obtenus en isomérisant par le sélénium des caoutchoucs naturels 1.4-*cis* (hévéa) et 1.4-*trans* (balata), que les absorptions à 1130 et 1150 cm⁻¹ attribuées respectivement aux structures 1.4-*cis* et 1.4-*trans* disparaissent au profit d'une absorption unique à 1140 cm⁻¹. Bien que le mode de vibration responsable de ces absorptions ne soit pas encore connu, ce résultat montre clairement que son origine est liée au mode d'enchaînement des motifs 1.4-*cis* et 1.4-*trans* dans les macromolécules.

En 1964, Kössler et Vodhenal [15] ont trouvé que le même glissement de fréquence caractérise les additions 1.4-*cis* dans des polyisoprènes cons-

tués par des proportions importantes d'additions 3.4 et 1.4-*cis* obtenus par catalyse Ziegler-Natta.

L'existence de modes d'enchaînement différents des motifs élémentaires dans les deux types de polyisoprènes que nous étudions est alors mise en évidence par le fait que le glissement de fréquence, s'il existe effectivement sur les spectres des échantillons préparés par catalyse Ziegler-Natta, n'apparaît pas sur les spectres infrarouges des échantillons obtenus par catalyse avec les métaux alcalino-terreux.

Puisque l'isomérisation des structures 1.4 réalisée par Golub aboutit à une répartition statistique des additions 1.4-*cis*, nos résultats peuvent être interprétés en admettant que les polyisoprènes préparés par catalyse sur les métaux alcalino-terreux sont des copolymères séquencés et que les polyisoprènes préparés par catalyse Ziegler-Natta sont des copolymères statistiques. Rappelons que dans tous les échantillons, les modifications de microstructure par des cyclisations parasites sont apparues négligeables [16].

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) Échantillons de J. P. Kistler, *Thèse* 3e *cycle*, Strasbourg, 1964.

(2) Échantillon de N. Mayer, *Thèse* 3e *cycle*, Strasbourg, 1964.

(3) Échantillons du Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison : *a*. G. Delheye et F. Dawans, *Makromol. Chem.* (sous presse); *b*. F. Dawans et P. Teyssie, *Makromol. Chem.* (en préparation).

(4) Échantillon préparé au laboratoire avec $Al(C_2H_5)_3$, $Ti(OC_4H_9)_4$.

(5) F. Ciampelli, D. Morero et M. Cambini, *Makromol. Chem.*, 61, 1963, p. 250.

(6) W. S. Richardson et A. Sacher, *J. Polymer Sc.*, 10, 1953, p. 353.

(7) E. I. Pokrovskij et M. V. Volkenstein, *Dokl. Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 95, 1954, p. 301.

(8) J. L. Binder et H. C. Ransaw, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 503.

(9) J. L. Corish, *Spectroch. Acta*, 15, 1959, p. 598.

(10) E. O. Schmalz et G. Geiseler, *Z. Anal. Chem.*, 191, 1962, p. 1.

(11) I. Kössler et J. Vodhenal, *Coll. Czechos. Chem. Comm.*, 29, 1964, p. 2419.

(12) Hung Yu Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1134.

(13) Hung Yu Chen, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1793.

(14) M. A. Golub, *J. Polymer Sc.*, 36, 1959, p. 257.

(15) I. Kössler et J. Vodhenal, *J. Polymer Sc.*, Part B, 1964, p. 315.

(16) J. L. Binder, *Polymers Letters*, 4, 1966, p. 19.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Application à quelques polyamides aromatiques de la méthode de Van Slyke utilisée pour le dosage des groupements terminaux.* Note (*) de MM. **Marc Hanus** et **Georges Vallet**, transmise par M. Marcel Prettre.

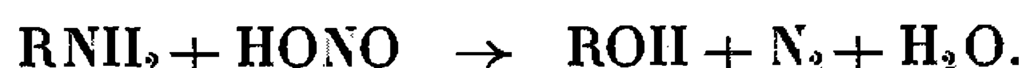
Dans le cadre d'une étude des mécanismes de la dégradation thermique des polyamides aromatiques, nous avons été amenés à préciser les caractéristiques moléculaires des polyamides obtenus par polycondensation interfaciale (1), à partir de la paraphénylènediamine et de la benzidine, avec le chlorure de téréphtaloyle, d'une part [(2), (3)], et avec le dichlorure du diacide diphényl-4.4′-dicarboxylique d'autre part.

Nous désignerons par la suite les quatre polymères ainsi obtenus respectivement par les chiffres romains I, II, III et IV.

Ces polycondensats sont faiblement solubles uniquement dans l'acide sulfurique concentré, ce qui rend difficile la détermination de leur masse moléculaire par les méthodes classiques. Les mesures de viscosité intrinsèque sont accessibles, mais les coefficients de l'équation de Mark-Houwink, reliant cette viscosité à la masse moléculaire n'ont pas été précisés jusqu'à présent et, de ce fait, on ne peut se servir des résultats de viscosité pour la détermination de ces masses.

Dans ces conditions, nous avons tenté d'appliquer aux polyamides cités une méthode de dosage des groupements aminés terminaux, dite méthode de Van Slyke [(4), (5)], qui permet de déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre dans le cas des composés aminés solubles et également dans le cas des protéines insolubles (6).

La méthode est basée sur la destruction des groupements aminés situés en bout de chaîne au moyen d'acide nitreux, et la mesure s'effectue en déterminant le volume d'azote dégagé pendant le processus de décomposition, qui peut s'écrire



$$RNH_2 + HONO \rightarrow ROH + N_2 + H_2O.$$

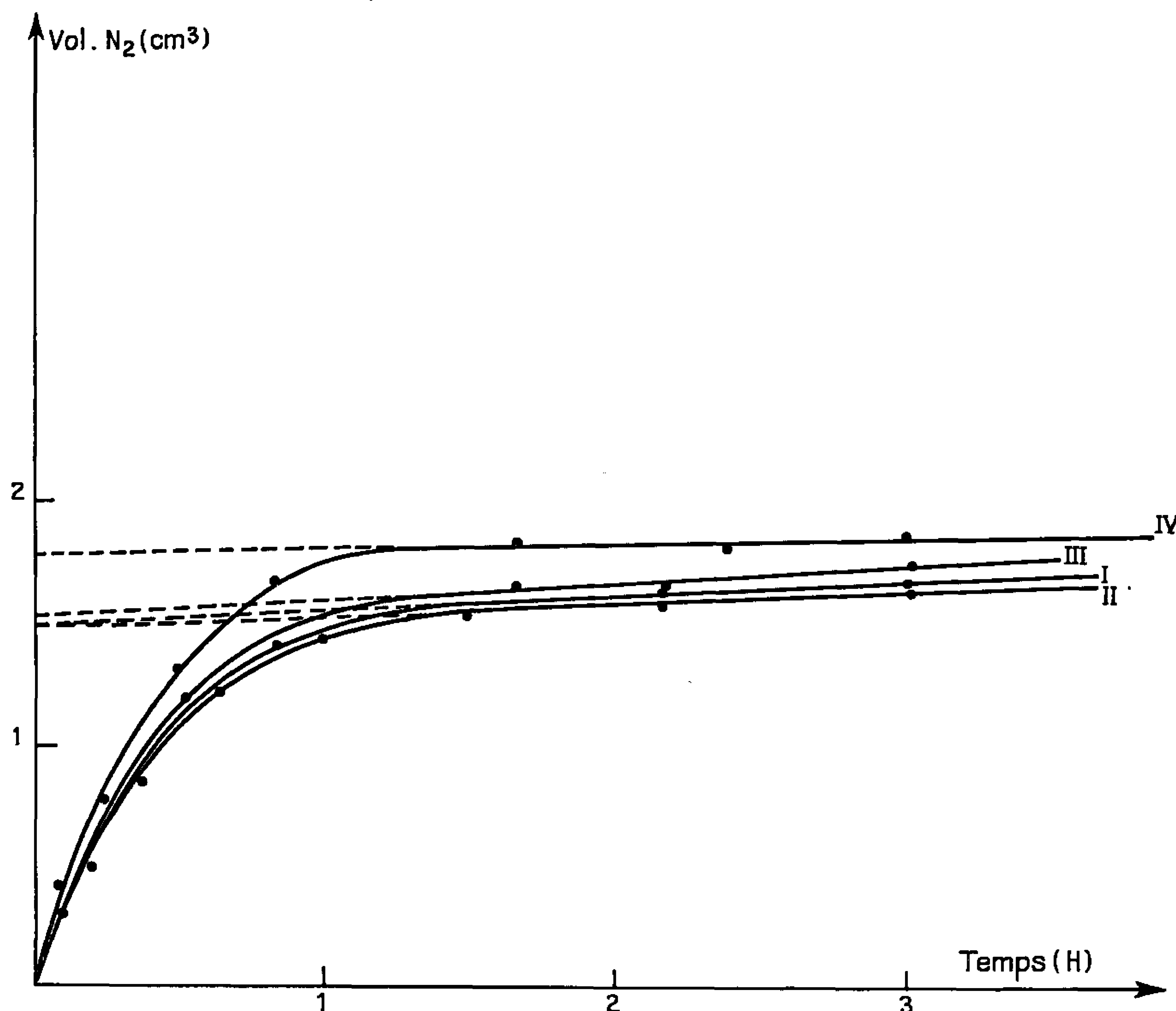
Le volume d'azote obtenu est dû par moitié aux groupements NH_2 ayant réagi, et, de ce fait, il est possible de calculer leur nombre.

Nous avons éprouvé cette méthode au moyen de la paraphénylènediamine et de la benzidine, qui constituent les deux monomères basiques utilisés lors de nos polycondensations.

Les masses moléculaires ainsi déterminées sont en bon accord avec celles de ces amines, et l'on peut estimer que la précision de la méthode est de l'ordre de 10 % dans les cas les plus défavorables.

Pour les quatre polymères examinés, nous avons obtenu, en partant de prises d'essais de 200 mg, des volumes d'azote dégagé en fonction du temps représentés par les courbes de la figure.

Par suite des fuites dues à l'imperfection de l'appareil de Van Slyke, on n'arrive jamais à une asymptote horizontale, et nous avons calculé les volumes d'azote dégagé par la méthode habituelle, consistant à extrapoler jusqu'à l'axe des ordonnées la partie linéaire des courbes obtenues.



Les volumes ainsi trouvés permettent de calculer le nombre de groupements aminés libres. Ces résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

Polyamides.	Volume d'azote total.	Nombre de groupes NH_2 libres.	[η] C. G. S.
I.......	1,5	33.10^{-5}	36
II......	1,5	33 »	36
III.....	1,54	34 »	44
IV......	1,8	40 »	8

Pour l'instant, nous n'avons pas calculé, à partir de ces résultats, la masse moléculaire en nombre. Dans toutes les méthodes de dosage de groupements terminaux, il est en effet nécessaire, pour accéder à cette masse, de savoir si les groupements dosés se trouvent aux deux extrémités de la chaîne ou à une extrémité seulement. Or, nous ne savons pas avec certitude si les groupements aminés se trouvent aux deux extrémités

ou non de la chaîne; de ce fait, la masse moléculaire moyenne en nombre risque d'être erronée d'un facteur 2.

Par contre, dans la dernière colonne du tableau précédent, nous avons porté les valeurs correspondantes des viscosités intrinsèques $[\eta]$, déterminées dans l'acide sulfurique concentré pour chacun des quatre polymères.

— On constate que, pour les polyamides I, II et III, l'accord entre les mesures de masses moléculaires et les viscosités intrinsèques est satisfaisant.

— Pour le polyamide IV, la viscosité intrinsèque semble nettement trop faible. Ce fait pourrait être expliqué par une structure en solution différente pour ce polyamide qui contient, entre deux liaisons amides successives, deux noyaux aromatiques.

L'utilisation de la méthode de Van Slyke apparaît donc intéressante pour la caractérisation des polyamides aromatiques, en général difficilement solubles, et devrait permettre une interprétation structurale des données obtenues à partir de la viscosité intrinsèque qui semble la seule méthode en solution facilement accessible dans le cas de ces polymères. Nous l'expérimentons également actuellement sur les produits de dégradation obtenus par chauffage à différentes températures, afin de tenter d'éclaircir les mécanismes de la dégradation thermique de ces polyamides.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) EMERSON, WITTBECKER et MORGAN, *J. Polym. Sc.*, 40, 1959, p. 289.
(2) FEDOTOVA, KERBER, LOSEV et VYSOKOMOL, *Soedin*, 2, 1961, p. 1020.
(3) MARK, ATLAS et OGATA, *J. Polym. Sc.*, 61, 1962, p. S 49.
(4) VAN SLYKE, *J. Biol. Chem.*, 9, 1911, p. 185.
(5) PETERS et VAN SLYKE, *Quantitative Clinical Chemistry*, II (Methods), p. 385, Williams et Wilkins Co, Baltimore, 1932.
(6) DOHERTY et OGG, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15, 1943, p. 751.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sulfuration de l'argent en poudre et en tronçons par l'hydrogène sulfuré à basse pression.* Note de M. **Bernard Sorbo** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

La sulfuration de l'argent par le soufre vapeur ou liquide a été très étudiée aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental. Billy et Valensi ([1]) ont utilisé cette réaction comme application à la théorie quantitative de l'oxydation des métaux en fil. Wagner et coll. [([2]), ([3])] ont déterminé par des méthodes électrochimiques ou de traceurs radioactifs (^{35}S), le coefficient de diffusion des ions d'argent dans le sulfure. Au contraire, la sulfuration de l'argent par l'hydrogène sulfuré n'a fait seulement l'objet que de quelques publications : Citons les travaux de Terem ([4]) qui utilise des pressions élevées d'hydrogène sulfuré et remarque l'action catalytique de la vapeur d'eau sur la réaction et ceux de Fischmeister et Drott ([5]) qui traitent de la formation et de la croissance de Whiskers de sulfure d'argent aux dépens du métal par l'action de l'hydrogène sulfuré en présence de vapeur d'eau. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier la cinétique de sulfuration de l'argent divisé, par l'hydrogène sulfuré, dans le domaine des basses pressions, à l'aide de nos techniques habituelles ([6]). Dans cette présente Note nous indiquons les résultats obtenus dans le domaine de pression compris entre 6 et 50 mm de mercure. L'argent pulvérulent utilisé est de qualité « purissimum » (> 99,999). Dans le but d'obtenir un échantillon de granulométrie homogène et définie, il a été tamisé entre deux tamis de maille voisine de sorte que le diamètre des particules peut être considéré comme voisin de 4.10^{-3} mm. Observé au microscope, il se présente sous forme de dendrites plus ou moins allongées suivant une direction privilégiée. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à partir de ces dendrites de diamètre voisin au cas idéal de bâtonnets de dimensions identiques, nous avons étudié parallèlement la sulfuration de tronçons de fil d'argent de 5.10^{-3} mm de diamètre et de longueur moyenne 2 mm. Nous indiquerons simultanément les résultats obtenus dans chacun des cas.

Résultats. — Sous une pression d'hydrogène sulfuré sec de 25 mm de mercure la réaction commence avec une vitesse mesurable à 400°C dans le cas de la poudre et 450°C dans celui des tronçons. Les courbes exprimant l'avancement de la réaction en fonction du temps sont représentées sur la figure 1. A la lumière des résultats obtenus par Billy et Valensi avec le soufre vapeur ([1]), il nous a été possible de les interpréter. Étant donné la forme des particules d'argent initial, la réaction se déroule suivant la loi parabolique complète d'oxydation des métaux transformée en symétrie cylindrique. Dans le processus réactionnel interviennent la diffusion des particules à travers la couche protectrice de sulfure d'argent ($Ag_2S\alpha$)

et la réaction interfaciale externe assurant le passage du soufre de l'hydrogène sulfuré gazeux dans la phase solide sous forme ionique. Nous avons représenté sur la figure 2 les courbes transformées

$$\frac{t}{F_{A(m)}} = A + D\frac{F_{D(m)}}{F_{A(m)}}. \tag{1}$$

A partir des courbes globales et de leurs transformées, nous avons déterminé dans les deux cas, l'énergie d'activation de diffusion E_D et celle

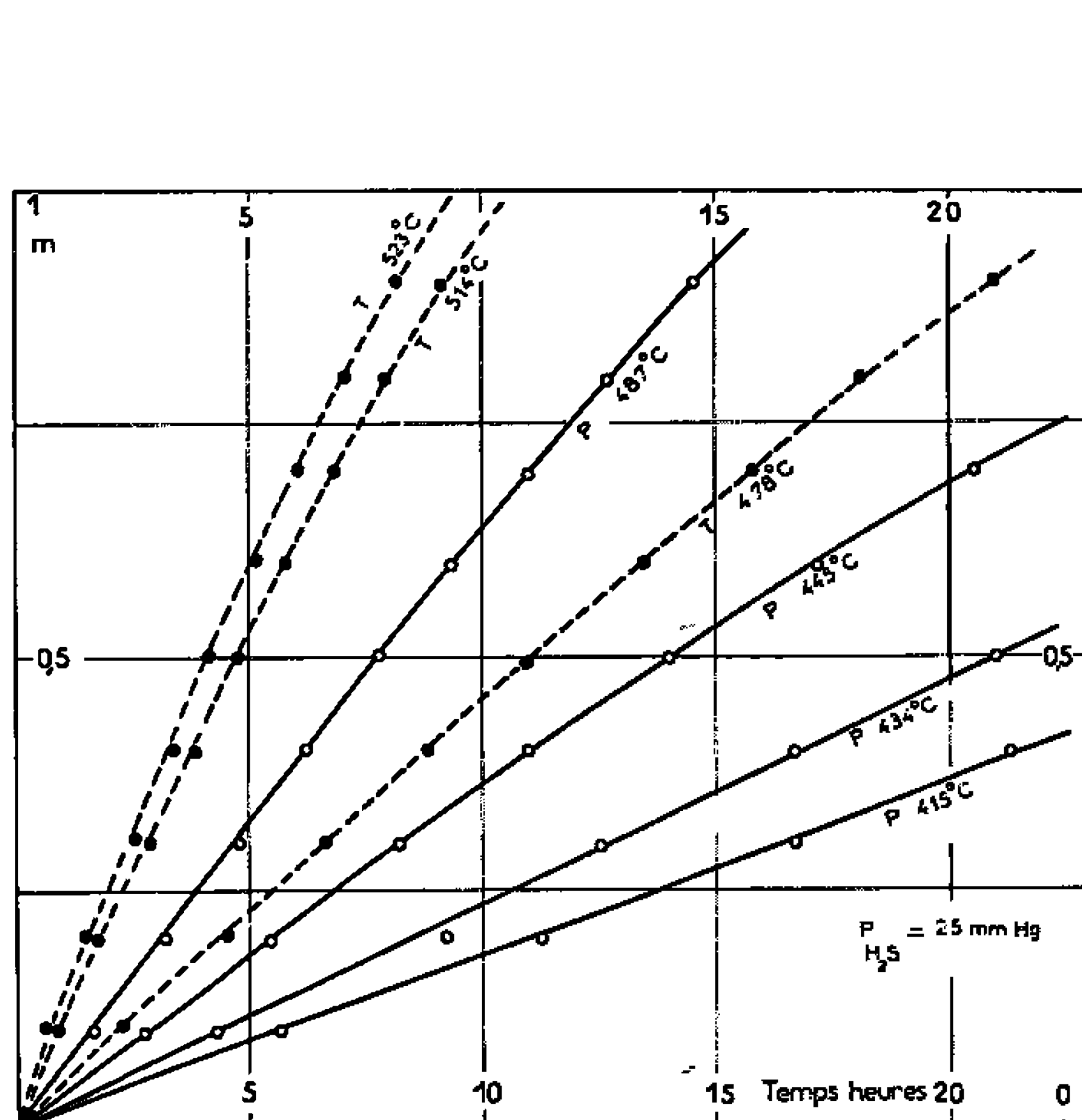


Fig. 1.

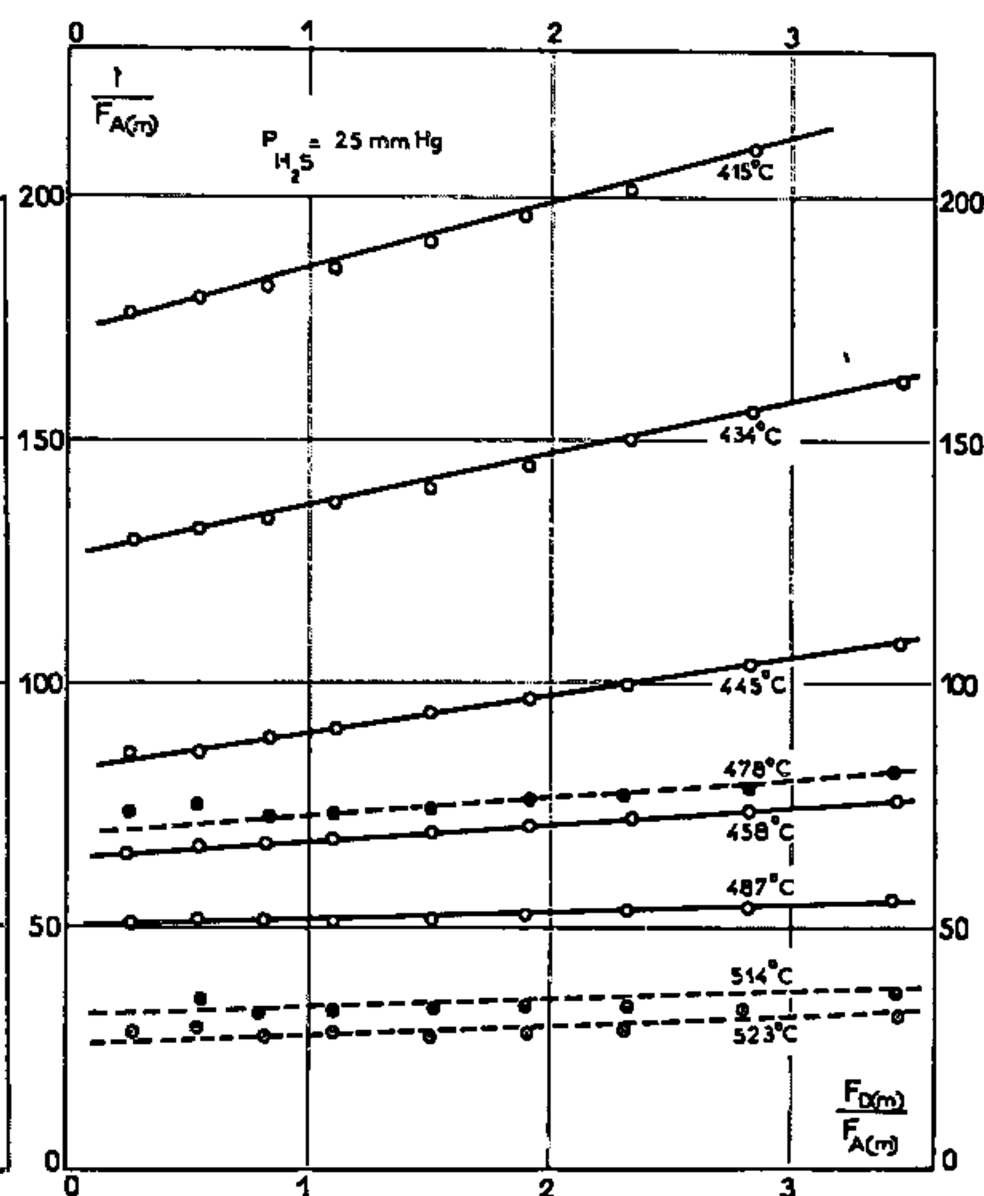


Fig. 2.

Fig. 1. — Avancement de la réaction m en fonction du temps $p_{H_2S} = 25$ mm de mercure. En traits pleins : argent pulvérulent. Courbes en pointillé : argent en tronçons.

Fig. 2. — Courbes transformées $\frac{t}{F_{A(m)}} = A + D\frac{F_{D(m)}}{F_{A(m)}}$; $p_{H_2S} = 25$ mm de mercure. En traits pleins : argent pulvérulent; en pointillé : argent en tronçons.

correspondant à la réaction interfaciale externe E_A pour une pression d'hydrogène sulfuré de 25 mm de mercure et dans un domaine de température compris entre 400 et 520°C. Dans le tableau suivant nous avons rassemblé les valeurs ainsi obtenues et pour deux températures celles des constantes de vitesse de diffusion k_D et de réaction interfaciale externe k_A en utilisant comme diamètre moyen des dendrites de l'argent en poudre $d = 4.10^{-3}$ mm.

	E_D (kcal).	E (Akcal).	k_D (cm⁻¹.h⁻¹) 750°K.	k_A (cm⁻¹.h⁻¹) 750°K.	k_D (cm⁻¹.h⁻¹) 774°K.	k_A (cm⁻¹.h⁻¹) 774°K.
Argent en						
poudre.	23	19,2	$5,4.10^{-8}$	$6,5.10^{-6}$	$8,5.10^{-8}$	$9,5.10^{-6}$
tronçons	27,4	25,3	$3,7.10^{-8}$	5.10^{-6}	$6,5.10^{-8}$	$8,5.10^{-6}$

Les résultats sont tout à fait comparables; remarquons néanmoins une légère différence entre les énergies d'activation, suivant le type d'échantillons, qui provient vraisemblablement des variations de surface spécifique et du nombre de défauts superficiels. Nous rappelons que les valeurs des énergies d'activation obtenues par Billy et Valensi pour la formation du sulfure d'argent β ($140 < \theta < 170^{\circ}C$) sont du même ordre de grandeur, soit respectivement $E_D = 22,2$ kcal et $E_A = 16,2$ kcal.

Aux pressions d'hydrogène sulfuré inférieures à 20 mm de mercure et quel que soit l'échantillon initial, les courbes $m = f(T)$ ne sont plus trans-



Fig. 3. — Tronçons d'argent sulfuré à 513°C et sous une pression de 6 mm de mercure. (G × 93,5.)

formées par la relation (1). La réaction interfaciale intervient seule pour limiter la vitesse, jusqu'à un degré d'avancement d'autant plus grand que la température est plus élevée et que la pression est plus faible. Nous constatons en outre une influence importante de la pression sur la vitesse de la réaction. Entre 6 et 50 mm de mercure, la relation qui exprime cette influence s'écrit $v = f(p_{H_2S})^n$ avec $n = 0,7$ dans le cas de la poudre et $n = 0,5$ dans celui des tronçons. Cette loi est probablement reliée au processus d'adsorption du gaz à la surface du sulfure comme nous l'avons déjà remarqué lors de la sulfuration du cobalt et du nickel pulvérulent (6). Quelles que soient les précautions prises pour reproduire exactement les conditions expérimentales (pression, température, temps de dégazage, etc.),

nous avons noté aussi bien pour la poudre que pour les tronçons une non-reproductibilité des résultats aux pressions inférieures à 15 mm de mercure. Il est alors nécessaire pour obtenir des résultats exploitables, d'effectuer un grand nombre d'expériences. Nous avons vérifié que ce phénomène n'était pas dû à un appauvrissement du gaz au niveau de l'interface. L'examen au microscope optique des échantillons ainsi obtenus montre que la couche de sulfure n'est plus continue (*fig.* 3) mais qu'il intervient dans le mécanisme de sa formation un processus de croissance de cristaux à des endroits préférentiels dont le nombre et la dimension dépendent de la texture initiale de l'échantillon. Nous nous proposons de définir le domaine expérimental où ce processus de croissance devient régulateur. Il apparaît dès à présent que la vitesse de la réaction peut se trouver modifiée d'un échantillon à un autre si les conditions statistiques du nombre de défauts ne sont pas réalisées.

En résumé, les résultats obtenus sur l'argent pulvérulent constitués de particules allongées suivant une direction privilégiée sont tout à fait comparables à ceux obtenus sur des tronçons de fil de même diamètre. Aux pressions supérieures à 20 mm de mercure, la vitesse de sulfuration est limitée simultanément par la diffusion des ions Ag^+ et $S^=$ à travers la couche de sulfure et par la dissolution de l'hydrogène sulfuré à l'interface externe; aux pressions inférieures à 20 mm de mercure ce dernier processus devient prépondérant en raison du coefficient de diffusion élevé des ions Ag^+ dans le réseau du sulfure. En diminuant encore la pression ($p_{H_2S} < 1$ mm de mercure) on atteint un domaine où l'on observe la croissance individuelle des germes.

(1) M. Billy et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 832.
(2) C. Wagner, *J. Chem. Phys.* 21, 1953, p. 1819.
(3) S. Mrowec et H. Rickert, *Z. Phys., Chem.*, 32 S, 1962, p. 212-218.
(4) H. N. Terem, *Chim. Indust.*, A, 18, 1953, p. 81.
(5) H. Fischmeister et J. Drott, *J. Acta Met.*, 7, 1959, p. 777.
(6) J. C. Colson, *Thèse*, Dijon, 1966.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S. 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude thermodynamique et radiocristallographique des composés d'addition de* BF_3 *sur les sulfates anhydres de potassium et de cæsium.* Note de MM. **André Cointot** et **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres de poudre des composés $K_2SO_4BF_3$ et $K_2SO_4\,2BF_3$ ont été déterminés. Les diagrammes d'équilibre $P = f(T)$ des systèmes $K_2SO_4/K_2SO_4BF_3$ et $M_2SO_4BF_3/M_2SO_4\,2BF_3$ (M = K et Cs) ont été tracés. Le système $K_2SO_4BF_3/K_2SO_4\,2BF_3$ a les propriétés d'une « solution régulière »; $K_2SO_4/K_2SO_4BF_3$ se comporte comme un « mélange simple » et $Cs_2SO_4BF_3/Cs_2SO_4\,2BF_3$ peut être considéré comme une « solution réelle ».

Dans une Note précédente [1] nous avons présenté nos résultats concernant la détermination des diagrammes d'équilibre des systèmes $M_2SO_4/M_2SO_4BF_3$ avec M = Na et Tl ainsi que les spectres de poudre des composés $Na_2SO_4BF_3$ et $Tl_2SO_4BF_3$. Nous avons effectué une étude analogue sur les composés d'addition de BF_3 sur les sulfates anhydres de potassium et de cæsium. Nous nous proposons d'exposer les résultats concernant l'étude radiocristallographique et thermodynamique de ces systèmes. Nous montrerons en outre que la théorie des solutions régulières n'est plus suffisante pour rendre compte des résultats.

Les composés d'addition $K_2SO_4BF_3$, $K_2SO_4\,2BF_3$ et $Cs_2SO_4\,2BF_3$ sont obtenus par action directe de BF_3 gazeux sur le sulfate anhydre finement pulvérisé [2]. La vitesse de la réaction de formation ne devient notable qu'à température supérieure à la température de fusion des produits d'addition de sorte que ceux-ci sont obtenus liquides, ils peuvent en outre dissoudre le sel de départ qui n'a pas encore réagi et les réactions de formation sont réversibles.

1. Étude radiocristallographique. — Pour les systèmes $K_2SO_4/K_2SO_4BF_3$ et $K_2SO_4BF_3/K_2SO_4\,2BF_3$ nous avons tracé une série de spectres de diffraction X à partir d'échantillons pulvérulents contenant des quantités croissantes de BF_3.

a. Système $K_2SO_4/K_2SO_4BF_3$. — Les spectres obtenus à partir d'échantillons contenant moins de 1 mole de BF_3 par mole de K_2SO_4 présentent, d'une part les raies caractéristiques de K_2SO_4 et, d'autre part, une série de raies nouvelles dont la position est indépendante de la quantité de BF_3 fixée. Nous avons attribué ces raies au composé $K_2SO_4BF_3$. Les caractéristiques du spectre de poudre de ce corps sont les suivantes :

d (Å).........	4,774	4,47	3,218	2,823	2,74	2,31	2,12
I............	10	15	100	60	20	5	30

b. Système $K_2SO_4BF_3/K_2SO_4\,2BF_3$. — Lorsque la quantité de BF_3 fixée est comprise entre 1 et 1,7 moles de BF_3 par mole de K_2SO_4, les

spectres obtenus présentent toutes les raies caractéristiques du composé $K_2SO_4BF_3$ et un ensemble de raies nouvelles dont la position ne dépend pas de la composition de l'échantillon. Bien que la quantité de BF_3 fixée

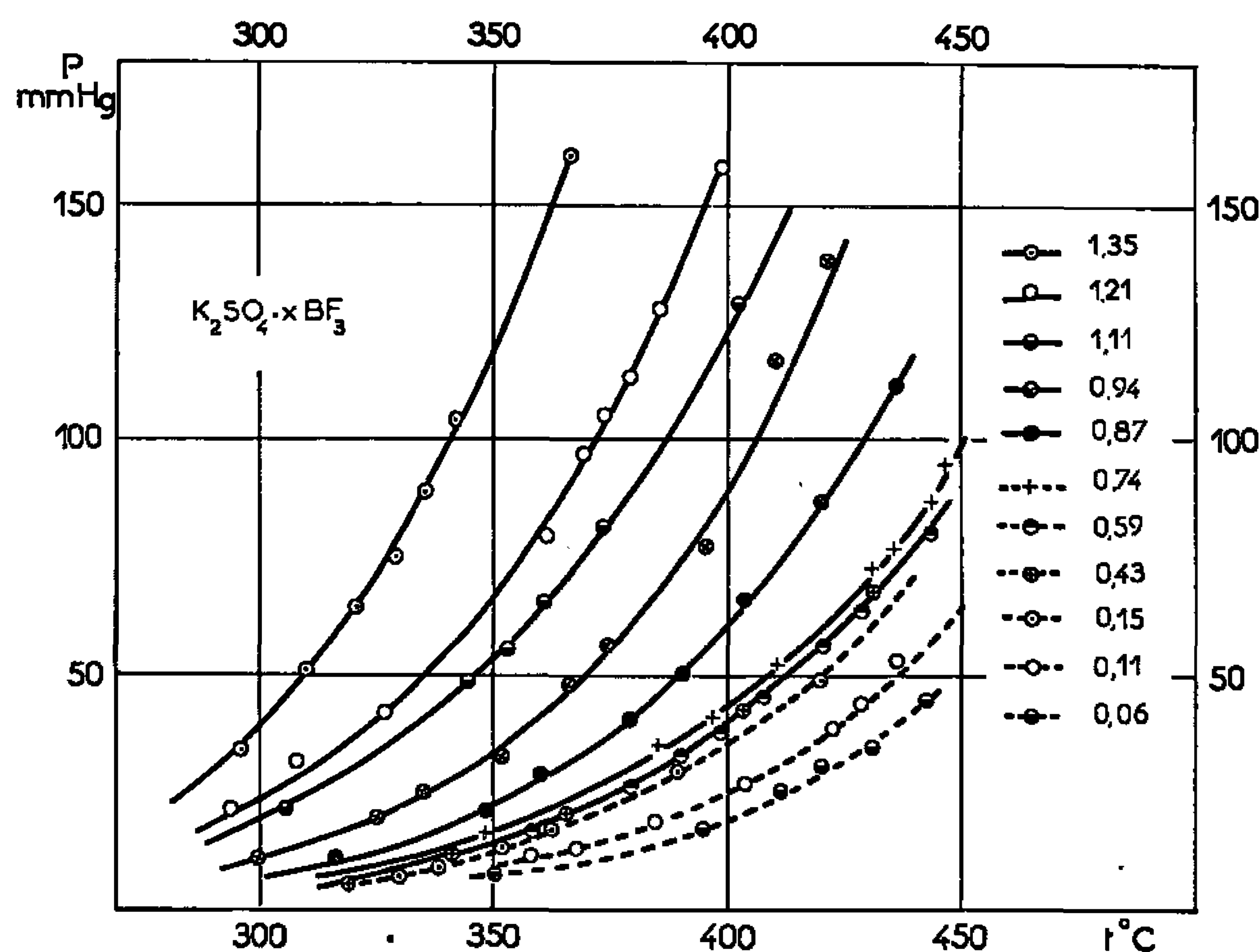


Fig. 1.

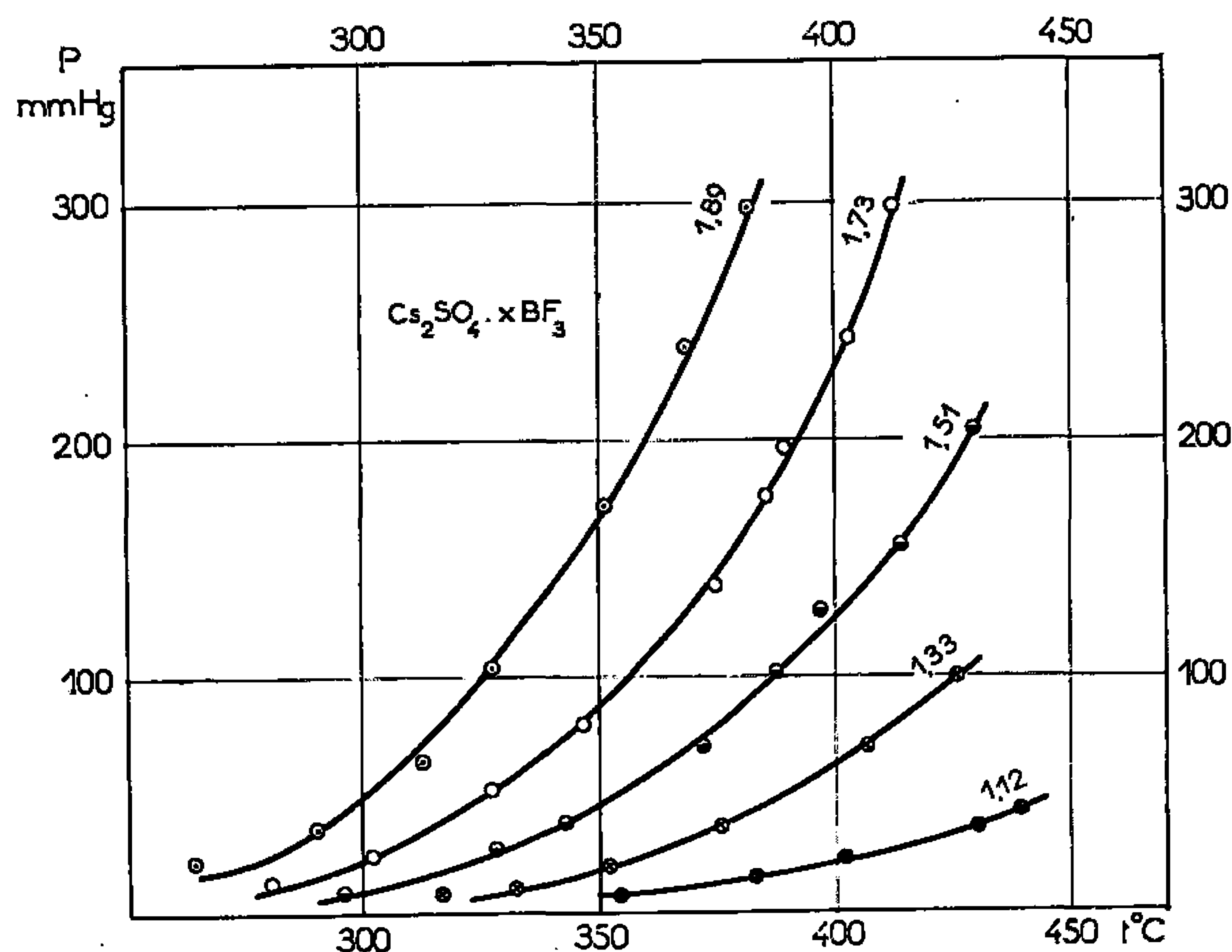


Fig. 2.

n'atteigne jamais 2 moles par mole de K_2SO_4 [2] nous avons attribué cet ensemble de raies nouvelles au composé $K_2SO_4 2BF_3$ car sur des échantillons de K_2SO_4 de faible masse (600 mg environ) la quantité de BF_3 fixée est toujours supérieure à celle qui correspondrait au composé $K_2SO_4 1,5 BF_3$.

Les caractéristiques du spectre de diffraction X de $K_2SO_4 2BF_3$ sont les suivantes :

d (Å)......	3,863	3,530	3,402	3,055	2,575	2,440
I..........	40	50	100	35	8	15
d (Å)......	2,269	2,15	2,09	2,068	2,011	1,92
I..........	20	10	50	40	30	15

2. Diagramme d'équilibre. — *a. Système* $K_2SO_4/K_2SO_4BF_3$ *et* $K_2SO_4BF_3/K_2SO_4 2BF_3$. — Dans un domaine de température compris entre 270 et 450°C nous avons tracé une famille de courbes isostères $P_{BF_3} = f(T)$ [3] (*fig.* 1) pour des valeurs de x allant de 0,06 à 1,35 (x désigne le nombre de moles de BF_3 fixées par mole de K_2SO_4).

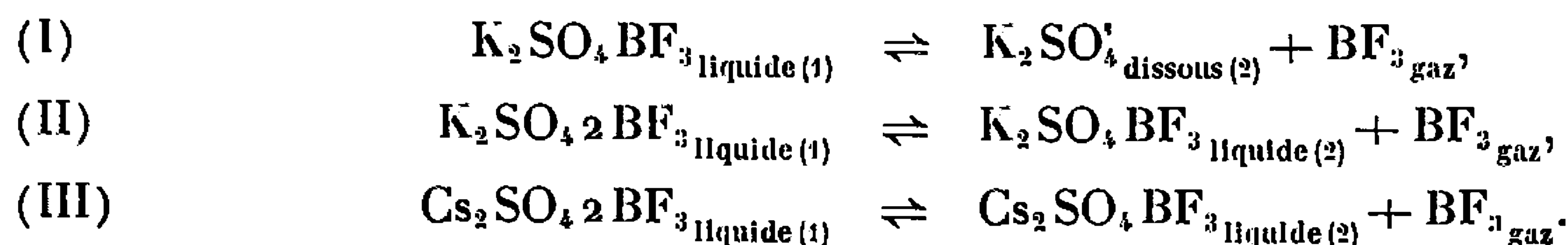
Dans tout le domaine de température exploré lorsque x est inférieur à 0,4 le système est constitué par une phase liquide $K_2SO_4BF_3$ contenant K_2SO_4 dissous, une phase solide K_2SO_4 et une phase gazeuse BF_3. La variance du système est $v = 1$. Les courbes d'équilibre $P = f(T)$ sont nettement séparées alors qu'on devrait obtenir une seule courbe d'équilibre $P = f(T)$ pour $0,06 < x < 0,15$. Dans le cas des systèmes $Na_2SO_4BF_3$ et $Tl_2SO_4BF_3$ nous avons observé la même anomalie et formulé l'hypothèse selon laquelle, la phase liquide ne serait pas dans toute son étendue une solution saturée mais qu'il existerait au sein du liquide un gradient de concentration en sulfate dissous.

Lorsque x est compris entre 0,43 et 0,94 le système est constitué d'une phase liquide contenant $K_2SO_4BF_3$ et K_2SO_4 dissous et de la phase gazeuse BF_3. Le système est divariant.

Pour $x > 1$, la phase liquide contient $K_2SO_4BF_3$ et $K_2SO_4 2BF_3$ liquides.

b. Systèmes $Cs_2SO_4BF_3/Cs_2SO_4 2BF_3$. — Nous avons étudié ce système pour des valeurs de x comprises entre 1,12 et 1,89 la température variant de 250 à 400°C. Dans ce domaine, le système est formé d'une phase gazeuse BF_3 et d'une phase liquide constituée par $Cs_2SO_4BF_3$ et $Cs_2SO_4 2BF_3$. La variance est $v = 2$. Les courbes $P_{BF_3} = f(T)$ sont représentées sur la figure 2.

3. Interprétation des résultats. — Dans le cas où la phase condensée est uniquement constituée par un liquide, les réactions de dissociation sont les suivantes :



(I) $$K_2SO_4BF_{3\,\text{liquide}(1)} \rightleftharpoons K_2SO_{4\,\text{dissous}(2)} + BF_{3\,\text{gaz}},$$

(II) $$K_2SO_4 2BF_{3\,\text{liquide}(1)} \rightleftharpoons K_2SO_4BF_{3\,\text{liquide}(2)} + BF_{3\,\text{gaz}},$$

(III) $$Cs_2SO_4 2BF_{3\,\text{liquide}(1)} \rightleftharpoons Cs_2SO_4BF_{3\,\text{liquide}(2)} + BF_{3\,\text{gaz}}.$$

Pour ces systèmes, la condition d'équilibre sera

(1) $$\text{Log}\left[P_{BF_3}\frac{x_2}{x_1}\right] = -\frac{\Delta H_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{298}}{R} + \log\frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

x_1, x_2 et γ_1, γ_2, désignant respectivement les fractions molaires et les coefficients d'activité des composés 1 et 2 dans la phase liquide. Les résultats

concernant l'équilibre (II) s'interprètent correctement en considérant, comme dans le cas des systèmes $Na_2SO_4/Na_2SO_4BF_3$ et $Tl_2SO_4/Tl_2SO_4BF_3$, cette solution comme une solution régulière [(4), (5)], c'est-à-dire en exprimant les coefficients d'activité par les relations suivantes :

$$\mathrm{Log}\,\gamma_1 = \frac{W}{RT} x_2^2, \qquad \mathrm{Log}\,\gamma_2 = \frac{W}{RT} x_1^2,$$

avec W pratiquement indépendant de la température,

$$W = 2,3 \pm 0,1\ \mathrm{kcal.mole^{-1}}$$

pour T compris entre 320 et 420°C.

Dans le cas de l'équilibre (I) la solution doit être considérée comme un mélange simple [(4), (5)], W est alors fonction de la température. Ainsi W varie de 4,06 à 3,4 ± 0,1 kcal.mole^{-1} lorsque la température croît de 320 à 420°C.

Pour l'équilibre (III), il faut envisager pour Log γ_1 et Log γ_2 les expressions suivantes (6) :

$$\mathrm{Log}\,\gamma_1 = [A + 2(B - A)\,x_1]\,x_2^2 \qquad \text{et} \qquad \mathrm{Log}\,\gamma_2 = [B + 2(A - B)\,x_2]\,x_1^2,$$

A et B étant de la forme W'/RT. Ce mélange sera défini sous le terme « solution réelle ». Dans ces conditions pour les trois équilibres envisagés, il est possible de déterminer ΔS^0_{298} et ΔH_{298} à partir des familles de courbes isostères $P = f(T)$ et des familles d'isothermes $P = f(x_1)$ qu'on en déduit.

Équilibre.	ΔH_{298} (kcal.mole^{-1}).	ΔS^0_{298} (cal.deg^{-1}.mole^{-1}).
(I)	15,1 ± 0,7	16,9 ± 1
(II)	15,9 ± 0,7	34,6 ± 2
(III)	16,4 ± 0,7	20,4 ± 1,5

(1) A. Cointot et P. Barret, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p.
(2) P. Baumgarten et H. Hennig, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 72, 1939, p. 1743.
(3) P. Barret et A. Cointot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3549.
(4) J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 66.
(5) E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 1007.
(6) K. Wohl, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 42, 1946, p. 215.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparations et propriétés d'uranyle tétrahalogénures d'ammonium.* Note (*) de M. **Michel Gueguin**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les uranyle tétrahalogénures d'ammonium anhydres, $(NH_4)_2UO_2X_4$ (X = Cl ou Br), sont préparés, en particulier, à partir de l'oxyde UO_3 et des halogénures NH_4X, avec formation intermédiaire de dihalogéno-uranates $(NH_4)_2UO_3X_2$. Le traitement de ces sels, sous oxygène ou sous chlore, conduit respectivement aux complexes $(NH_4)U_2O_5X_3$ et $(NH_4)(UO_2)_2Cl_5$; le passage aux sels de potassium correspondants confirme nos formules.

Les uranyle tétrachlorure et tétrabromure d'ammonium dihydratés avaient été préparés par voie humide [(1), (2), (3)]. Nous avons isolé l'uranyle dichlorure-dibromure d'ammonium dihydraté, par une méthode déjà décrite pour le sel analogue de potassium (4), ainsi que les trois complexes anhydres correspondants.

1. *Préparation des uranyle tétrahalogénures d'ammonium anhydres.* — *a.* Traités à 120°C, sous courant d'azote, les dihydrates perdent facilement leur eau de cristallisation pour conduire aux sels anhydres.

b. Les sels anhydres $(NH_4)_2UO_2Cl_4$ (X = Cl ou Br), peuvent encore être préparés par action des halogénures d'ammonium sur l'oxyde UO_3. En effet, il est admis que les halogénures d'ammonium, en particulier NH_4Cl, se subliment selon le mécanisme suivant [(5), (6), (7)] :



$$NH_4^+Cl^- \rightleftharpoons NH_3\ldots HCl_{(a)} \rightleftharpoons NH_{3(a)} + HCl_{(a)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$$

(a) désignant les molécules adsorbées, (g) les molécules à l'état gazeux. Dans ces conditions, nous pensions que le chlorure d'ammonium pouvait jouer le rôle de chlorurant, comme le gaz HCl.

Un mélange intime d'oxyde UO_3 amorphe ou orthorhombique et de chlorure d'ammonium, en léger excès sur les proportions : $1\ UO_3/4\ NH_4Cl$ est traité à 330°C, en tube scellé de volume minimal, jusqu'à fusion. Après refroidissement, le solide obtenu est broyé, puis chauffé progressivement jusqu'à 200°C, sous courant d'azote.

La réaction globale, qui s'écrit :



$$UO_3 + 4NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2UO_2Cl_4 + 2NH_3 + H_2O,$$

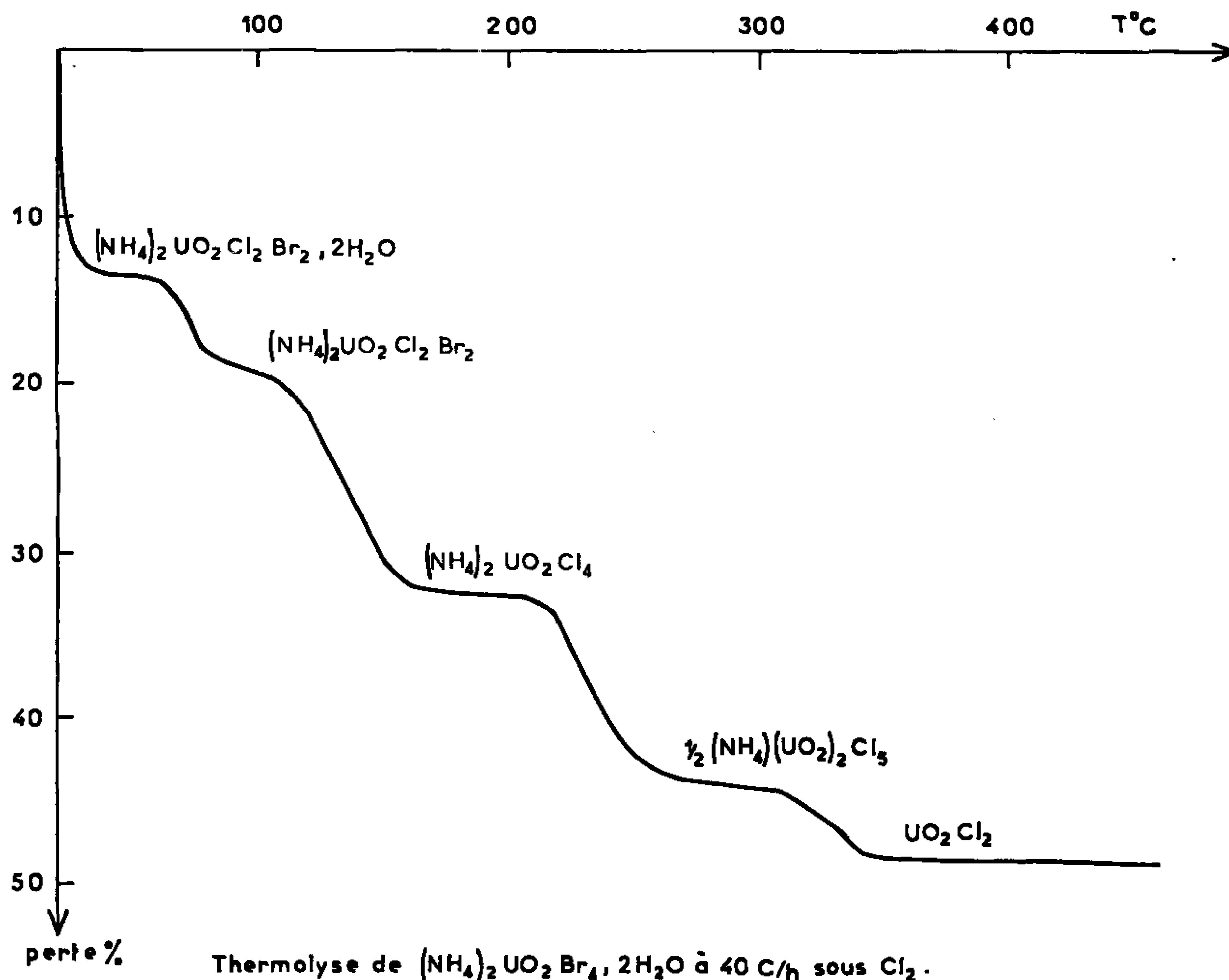
se fait avec formation intermédiaire, à 250°C, de dichloro-uranate d'ammonium, $(NH_4)_2UO_3Cl_2$ (8).

De la même façon, nous avons préparé les sels complexes $(NH_4)_2UO_2Br_4$ et $(NH_4)_2UO_2Cl_2Br_2$, à 390°C, en présence d'un peu de brome liquide, à partir de mélanges : $UO_3 + 4NH_4Br$ ou $UO_3 + 2NH_4Cl + 2NH_4Br$. Les produits sont ensuite traités à 120°C, sous courant d'azote.

c. L'attaque par le gaz HCl, à 180°C, des dihalogéno-uranates $(NH_4)_2UO_3X_2$, constitue un mode de formation d'uranyle tétrahalogénures d'ammonium qui sont alors légèrement déficitaires en NH_4Cl.

2. *Caractérisation des uranyle tétrahalogénures d'ammonium.* — Ces complexes sont très solubles dans l'eau; leur hygroscopicité augmente avec la teneur en brome. Le sel chloré est jaune pâle; son dihydrate est jaune vert fluorescent, tandis que les sels bromés anhydres ou hydratés sont jaune orangé.

Les uranyle tétrahalogénures d'ammonium se décomposent lentement avant fusion; toutefois, l'analyse thermique différentielle, à une vitesse



Thermolyse de $(NH_4)_2UO_2Br_4, 2H_2O$ à 40 C/h sous Cl_2.

de chauffage de 5°C/mn, permet de déterminer les positions des pics relatifs à la fusion et à la recristallisation :

	$(NH_4)_2UO_2Cl_4$.	$(NH_4)_2UO_2Cl_2Br_2$.	$(NH_4)_2UO_2Br_4$.
Fusion	345	280	320
Recristallisation	295	240	260

Chaque uranyle tétrahalogénure d'ammonium possède un spectre de diffraction X caractéristique; il en est de même pour les dihydrates ([3]).

Les spectres infrarouges de ces complexes anhydres présentent une bande forte située à 920 cm^{-1} pour le sel tétrachloré, à 916 cm^{-1} pour les sels bromés. L'hydratation entraîne un abaissement des fréquences à 905 cm^{-1}, pour les trois hydrates. Ces valeurs se retrouvent chez les uranyles tétrahalogénures de potassium ([4]) : elles caractérisent donc les ions $UO_2X_4^{2-}$ anhydres ou hydratés. L'absorption infrarouge permet, en outre, de caractériser dans ces sels l'ion NH_4^+.

3. *Propriétés chimiques.* — Nous avons étudié les réactions de ces complexes avec l'oxygène et le chlore.

a. Sous courant d'oxygène, à 280°C, les sels $(NH_4)_2UO_2X_4$ ($X_4 = Cl_4$ ou Br_4) conduisent aux diuranyle trihalogénures $(NH_4)U_2O_5X_3$, composés que nous avions déjà isolés par une autre méthode (9). La réaction s'écrit :



$$2(NH_4)_2UO_2X_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow (NH_4)U_2O_5X_3 + 3NH_4X + X_2.$$

Par contre, l'uranyle dichlorure-dibromure d'ammonium conduit directement à l'oxyde UO_3 amorphe, vers 320°C.

b. Le chlore réagit avec le dihydrate $(NH_4)_2UO_2Br_4$, $2H_2O$ dès la température ambiante. La réaction a été suivie à la thermobalance MacBain (*figure*). Outre les phases qui résultent de la déshydratation et des substitutions successives, on obtient, vers 290°C, un composé nouveau du système $UO_2Cl_2 — NH_4Cl$, selon :



$$2(NH_4)_2UO_2Cl_4 \rightarrow (NH_4)(UO_2)_2Cl_5 + 3NH_4Cl.$$

Enfin, vers 320°C, on aboutit au chlorure d'uranyle anhydre. L'action du chlore sur l'uranyle tétrachlorure d'ammonium dihydraté, composé facilement accessible par voie humide, constitue donc une méthode de préparation simple de UO_2Cl_2.

4. *Passage aux sels de potassium.* — De nombreux complexes chlorés d'uranyle ou de diuranyle et de potassium ont été récemment isolés par J. Lucas (10); nous avons pu les préparer à partir de nos sels d'ammonium, ce qui permet une confirmation de nos formules. Par chauffage progressif jusqu'à 350°C sous chlore ou sous oxygène, de mélanges $(NH_4)_2UO_2Cl_4 — K_2CO_3$, pris dans les proportions stœchiométriques, nous avons obtenu, outre $KU_2O_5Cl_3$ qui n'était pas connu, les sels $K_2UO_2Cl_4$, $K_2(UO_2)_3Cl_8$, $K(UO_2)_2Cl_5$ et $K_2U_2O_5Cl_4$. Tous ces composés ont été caractérisés par analyse chimique, diffraction X et absorption infrarouge; en particulier, les spectres de $KU_2O_5Cl_3$ et $K(UO_2)_2Cl_5$ sont identiques à ceux des sels d'ammonium correspondants.

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) E. PELIGOT, *Ann.*, 43, 1842, p. 255.
(2) E. RIMBACH, *Ber.*, 37, 1904, p. 461.
(3) R. SENDTNER, *Ann.*, 195, 1879, p. 325.
(4) J. PRIGENT et J. LUCAS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 388.
(5) H. SPINGLER, *Z. Phys. Chem.*, 52, 1942, p. 90.
(6) O. KNACKE, I. N. STRANSKI et G. WOLFF, *Z. Phys. Chem.*, 198, 1951, p. 157.
(7) R. F. CHAIKEN, D. J. SIBBETT, J. E. SUTHERLAND, D. K. VAN DE MARK et A. WHEELER, *J. Chem. Phys.*, 37, n° 10, 1962, p. 2311.
(8) M. GUEGUIN, *Thèse*, Rennes, mars 1966.
(9) M. GUEGUIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4776.
(10) J. LUCAS, *Revue Chimie minérale*, 1, 1964, p. 479.

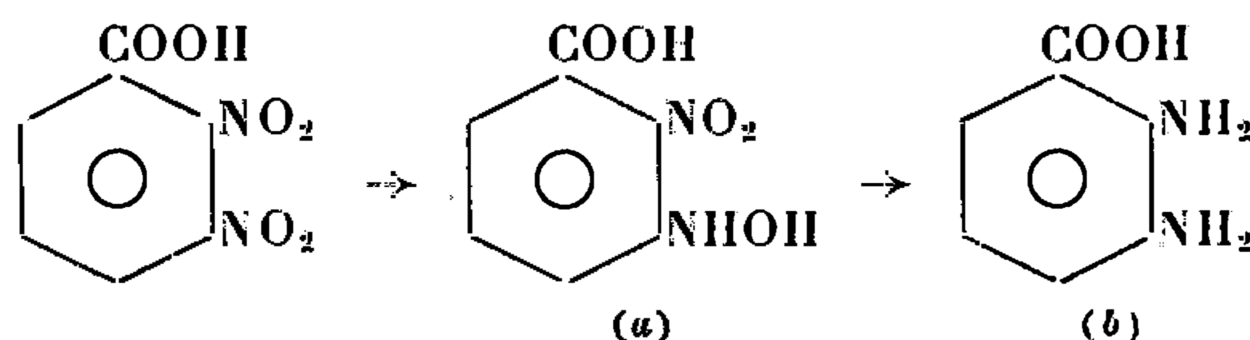
(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique sélective, à potentiel contrôlé, de quelques acides dinitrobenzoïques et des amides correspondants.* Note de M. André Tallec, présentée par M. Paul Pascal.

La réduction sélective des deux groupements nitrés des acides dinitrobenzoïques non symétriques et des dinitrobenzamides correspondants est effectuée par électrolyse à potentiel contrôlé, sur cathode de mercure et en milieu acide.

Les cyclisations que l'on est en droit d'attendre lorsqu'un groupement —NHOH est situé en ortho du substituant —COOH ne se produisent pas ou sont difficiles à mettre en évidence. Cependant, les benzisoxazolones correspondantes peuvent quelquefois être obtenues à partir des amides.

1. *Acide dinitro-2.3 benzoïque.* — Cet acide se réduit en deux stades successifs :

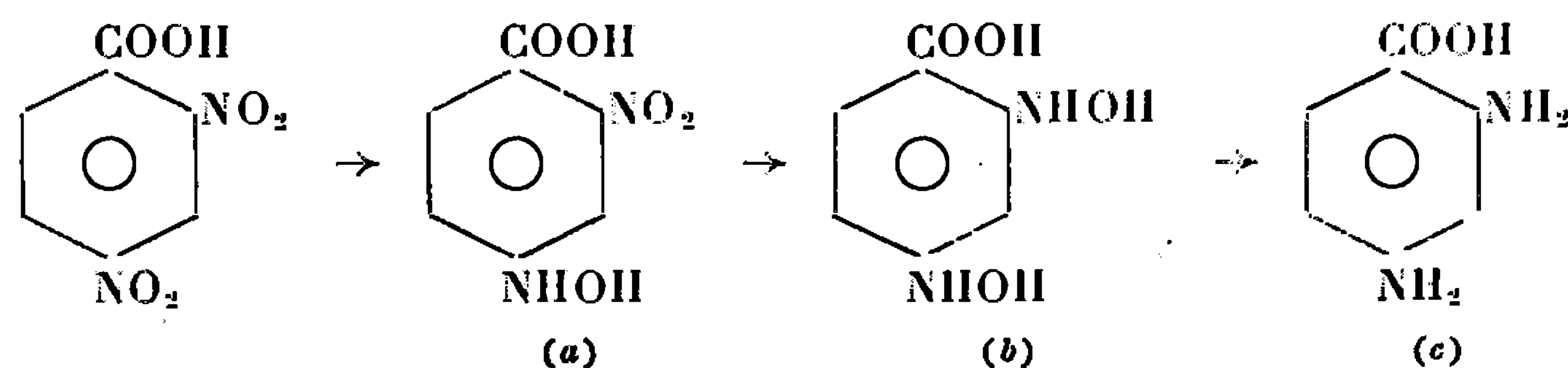


a. L'acide nitro-2 hydroxylamino-3 benzoïque, $C_7H_6N_2O_5$, F 150°C, s'obtient à un potentiel E (E. C. S.) = + 20 mV; l'électrolyte support est un mélange H_2SO_4 N-éthanol (1-1); la température est de 20°C.

Parmi les produits de dismutation, en milieu acide, de cette hydroxylamine, on peut isoler l'acide nitro-2 amino-3 benzoïque que nous avons caractérisé par son dérivé N-acétylé, F 240°C [1]. Ceci prouve la structure de l'hydroxylamine précédente.

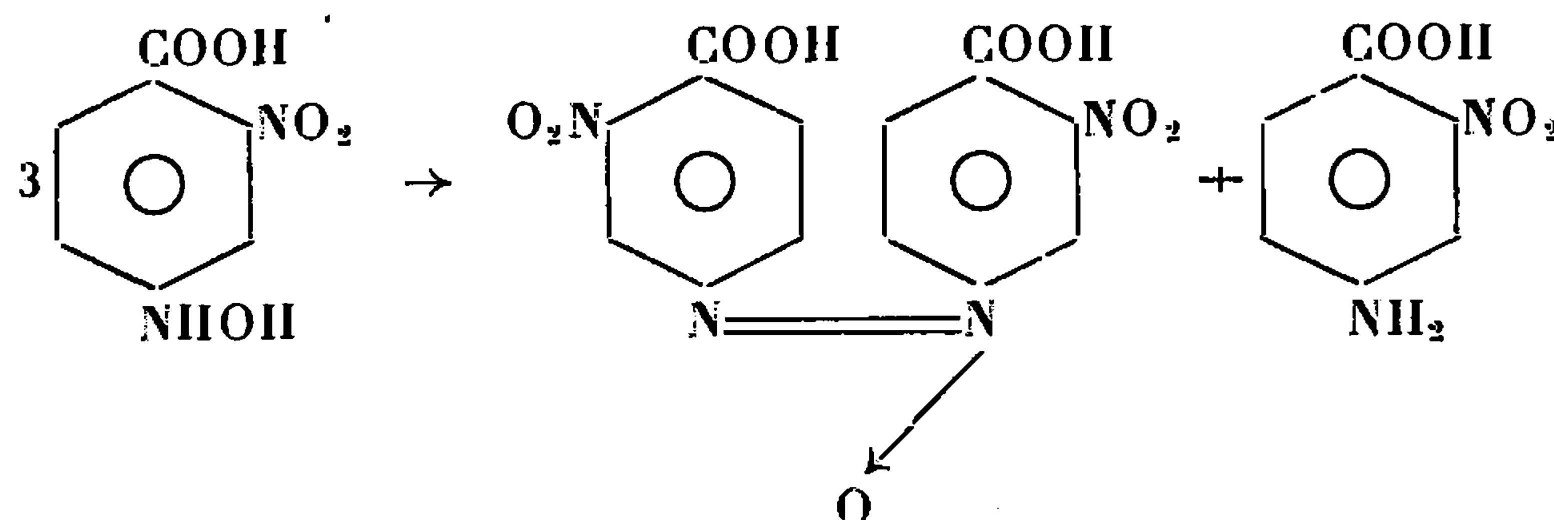
b. L'acide diamino-2.3 benzoïque s'obtient dans les mêmes conditions pour E (E. C. S.) = — 400 mV. Ce produit a été isolé à l'état de sulfate : $2C_7H_8N_2O_2$; H_2SO_4; 1,5 H_2O [2].

2. *Acide dinitro-2.4 benzoïque.* — Le schéma de réduction est le suivant :



a. L'acide nitro-2 hydroxylamino-4 benzoïque [H_2SO_4 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = 0 mV] qui fond vers 140°C, est trop instable pour

être purifié; il se dismute selon la réaction

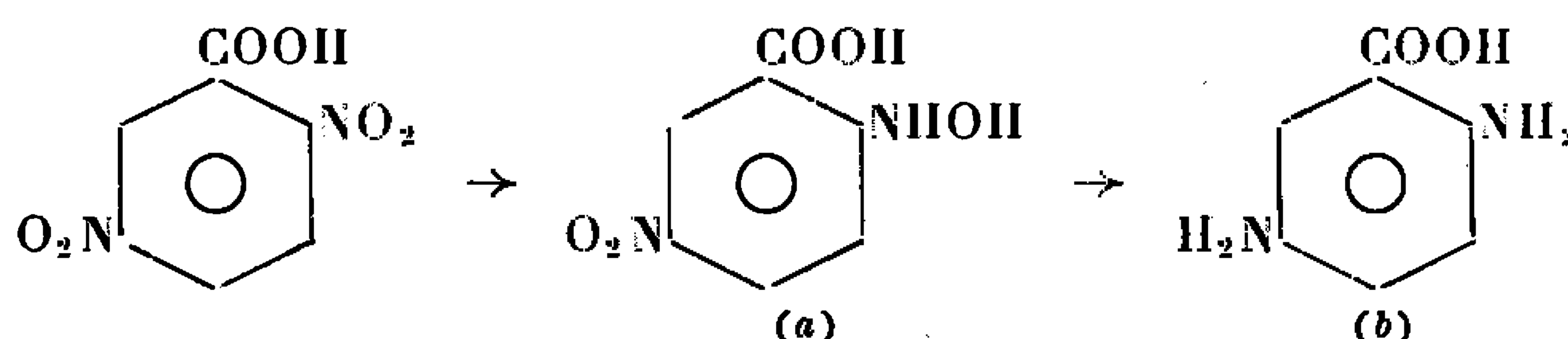


et conduit au dinitro-3.3′ dicarboxy-4.4′ azoxybenzène, $C_{14}H_8N_4O_9$, (F > 280°C) et à l'acide nitro-2 amino-4 benzoïque, F 239°C ([3]), prouvant ainsi la structure de l'hydroxylamine.

b. L'acide dihydroxylamino-2.4 benzoïque a été mis en évidence par coulométrie [H_2SO_4 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV] mais n'a pu être isolé, par suite de son extrême oxydabilité.

c. L'acide diamino-2.4 benzoïque [H_2SO_4 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 1 V] a été caractérisé par son dérivé N, N′-diacétylé, F 264°C ([4]).

3. *Acide dinitro*-2.5 *benzoïque.* — On obtient successivement

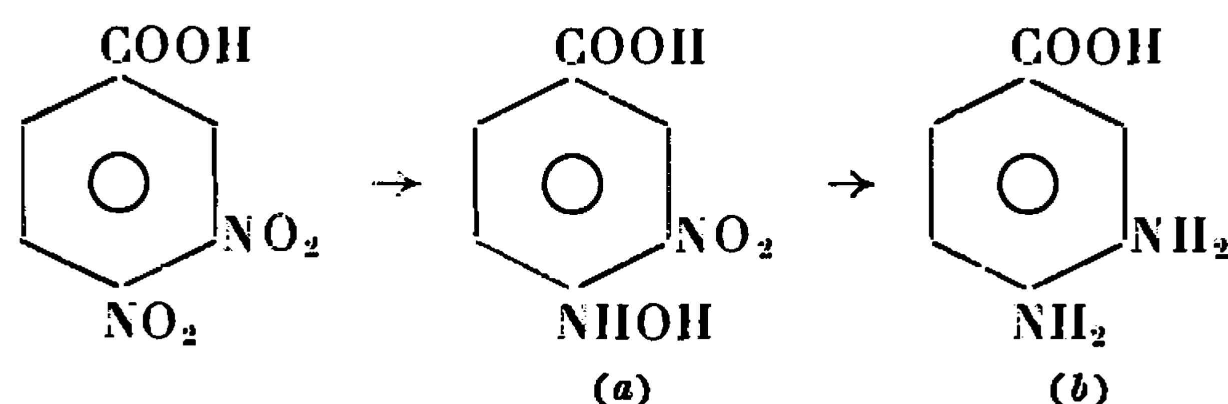


a. L'acide hydroxylamino-2 nitro-5 benzoïque, $C_7H_6N_2O_5$, F 182°C; [H_2SO_4 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = + 50 mV].

Par dismutation, en milieu basique, de cette hydroxylamine, il se forme l'acide amino-2 nitro-5 benzoïque, F 280°C ([5]).

b. L'acide diamino-2.5 benzoïque [H_2SO_4 2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV]; il a été caractérisé par son dérivé N, N′-diacétylé, F 270°C [la littérature donne F 262°C ([4])].

4. *Acide dinitro*-3.4 *benzoïque :*



a. L'acide nitro-3 hydroxylamino-4 benzoïque : $C_7H_6N_2O_5$ fond à 204°C [H_2SO_4 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = 0 mV].

Par dismutation, en milieu basique, cette hydroxylamine conduit à l'acide nitro-3 amino-4 benzoïque, F 284°C ([6]).

b. L'acide diamino-3.4 benzoïque [H_2SO_4 2 N-éthanol (1-1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV] a été isolé à l'état de sulfate : 2 $C_7H_8N_2O_2$, H_2SO_4 ([2]).

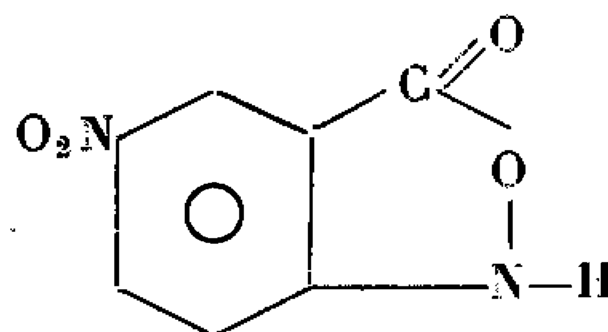
Remarques. — 1° Aucune des phénylhydroxylamines citées dans cette Note ne subit la transposition de Gattermann, soit que la position en para de —NHOH soit occupée, soit qu'il existe en ortho de ce groupement un radical —NO_2 ([7]).

2° Lorsque dans une nitrophénylhydroxylamine les groupements —NO_2 et —NHOH sont situés en ortho ou en para l'un de l'autre, la réduction va ensuite directement jusqu'à la diamine ([7]). Seul des composés étudiés, l'acide dinitro-2.4 benzoïque peut donc donner lieu au stade de réduction à 8 électrons correspondant à la formation de la dihydroxylamine.

3° Lors d'un éventuel passage par le stade hydroxylamine de la réduction d'un groupement —NO_2 situé en ortho du substituant —COOH, on devrait s'attendre à une cyclisation en isoxazolone ([8]).

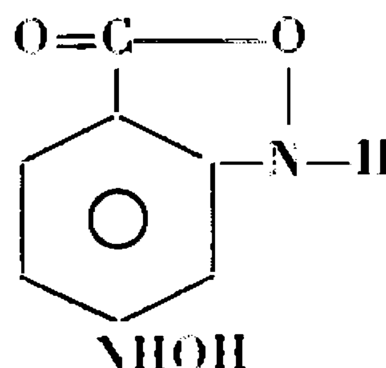
Nous n'avons jamais pu mettre en évidence de façon certaine cette cyclisation en partant des acides dinitrés. Par contre, elle est possible à partir des amides.

a. Le dinitro-2.5 benzamide, $C_7H_5N_3O_5$, F 178°C, a été préparé par action de l'ammoniaque sur le chlorure de dinitro-2.5 benzoyle. Par réduction dans H_2SO_4 5 N-éthanol (1-1), à 80°C, à E (E. C. S.) = + 75 mV, il conduit à la nitro-5 benzisoxazolone, $C_7H_4N_2O_4$, F 178°C.



Ceci confirme le fait que, dans l'acide dinitro-2.5 benzoïque, le groupement —NO_2 situé en -2 est réduit le premier.

b. De façon analogue, il est possible d'obtenir une cyclisation à partir du dinitro-2.4 benzamide, F 204°C ([9]), dans H_2SO_4 N-éthanol (1-1), à 20°C. Mais cette fois, la cyclisation ne se fait qu'au niveau du stade à 8 électrons. On obtient d'abord pour E (E. C. S.) = — 50 mV, le nitro-2 hydroxylamino-4 benzamide, $C_7H_7N_3O_4$, F 208°C; puis pour E (E.C.S.) = — 400 mV, l'hydroxylamino-6 benzisoxazolone, $C_7H_6N_2O_3$, F 210°C avec décomposition.



Ces résultats confirment la structure proposée pour la nitrophénylhydroxylamine dérivant de l'acide dinitro-2.4 benzoïque.

c. Par contre, le dinitro-2.3 benzamide, $C_7H_5N_3O_5$, F 216°C, préparé de la même façon que l'isomère 2.5, ne se cyclise jamais quelles que soient les conditions expérimentales. C'est une nouvelle preuve que, dans ce cas, la réduction ne passe pas par la dihydroxylamine; de plus, dans l'acide dinitro-2.3 benzoïque, c'est bien le groupement nitré en -3 qui est réduit le premier.

(1) KAISER, *Berichte*, 18, 1885, p. 2951.
(2) GRIESS, *Berichte*, 5, 1872, p. 199.
(3) WHEELER et JOHNS, *Amer. Chem. J.*, 44, 1910, p. 446.
(4) BOGERT, AMEND et CHAMBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 1910, p. 1300.
(5) WHEELER et BARNES, *Amer. Chem. J.*, 20, 1898, p. 221.
(6) BOGERT et WISE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 32, 1910, p. 1497.
(7) TALLEC et PELTIER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 400.
(8) LE GUYADER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1867.
(9) FRIEDLANDER et COHN, *Monatsh. Chem.*, 23, 1902, p. 560.

(Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'existence de deux composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc.* Note de M. **Jean-Paul Favre** et M[lle] **Madeleine Boucher**, transmise par M. Georges Champetier.

Les complexes 2-mercaptobenzothiazole-zinc (MBT-Zn), qui ont un rôle important dans la vulcanisation et le vieillissement du caoutchouc, se présentent sous plusieurs formes très différentes du point de vue de leurs propriétés. Les deux principales, correspondant respectivement aux formules MBT_2Zn et MBT_5Zn_3OH ont été préparées et étudiées. Une structure est proposée pour MBT_5Zn_3OH, qui rend compte de son mode de formation et de ses propriétés.

Pour l'étude de la vulcanisation des élastomères et du vieillissement des vulcanisats, il importe de connaître le rôle joué par les substances ajoutées pour effectuer la vulcanisation et par leurs produits de transformation au cours de cette réaction. Or, peu de recherches ont porté sur cette question et l'on connaît mal en particulier ce qui se passe dans le système accélérateur-activateur.

Toutefois, en ce qui concerne le système 2-mercaptobenzothiazole-oxyde de zinc-acide gras, un certain nombre d'hypothèses ont été avancées depuis longtemps, mais les études expérimentales précises ne commencèrent que récemment avec Campbell et Wise ([1]), Coran ([2]) et Milligan ([3]). Par ailleurs, malgré les travaux de Brooks ([4]), on n'a pas pu encore préciser quelle était la part prise par les composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc dans le bon vieillissement des mélanges vulcanisés en présence de 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

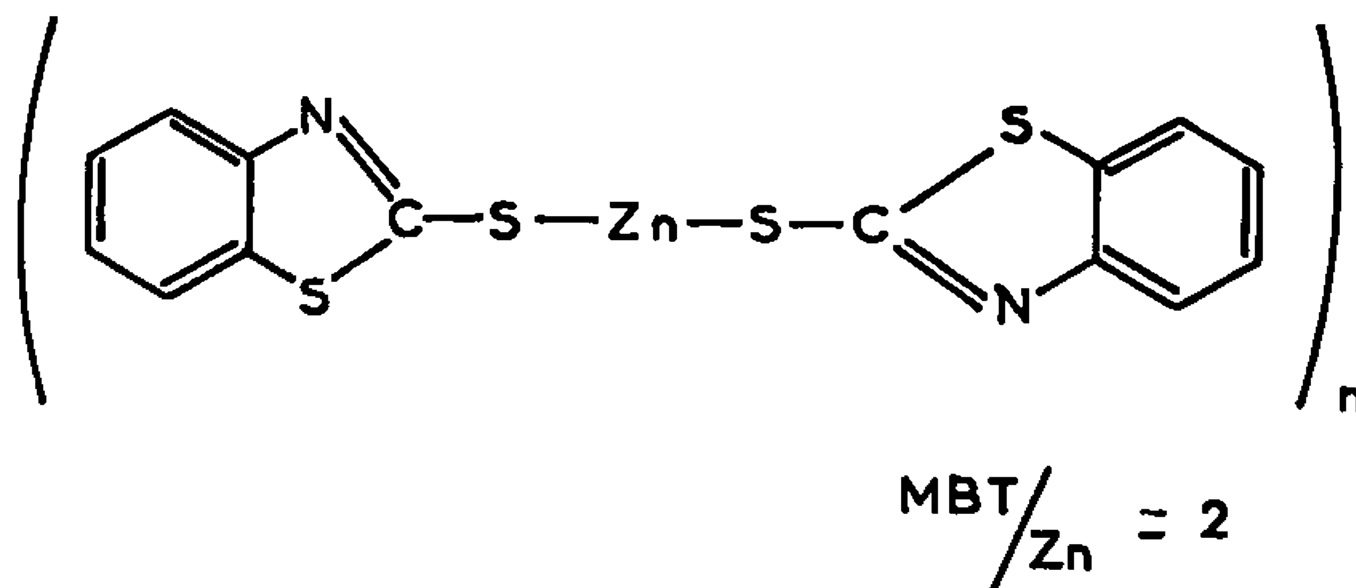
Dans le but de pouvoir étudier leur comportement au sein des vulcanisats, il nous a paru tout d'abord nécessaire de connaître les conditions de formation et de stabilité de ces composés en dehors du caoutchouc, et tout particulièrement celles des composés binaires 2-mercaptobenzothiazole-zinc (MBT-Zn). Ces produits présentent, en effet, suivant le mode de préparation, des variations de composition, solubilité et stabilité thermique, et l'on ne trouve pas dans la littérature d'explication à ce sujet, bien que ces variations aient été signalées par certains auteurs [([5]), ([6])].

On prépare ces composés par réaction de double décomposition entre le MBT et une solution aqueuse d'un sel de zinc. Mais nous avons observé que, si la réaction est effectuée avec le dérivé sodé du MBT en solution aqueuse, on obtient un composé (que nous désignerons par MBTZn [1]) soluble dans un grand nombre de solvants organiques. La réaction n'est pas totale et l'on retrouve de 15 à 20 % du MBT initial dans le précipité. Par contre, si le MBT est en solution alcoolique, on obtient un composé (MBTZn [2]) insoluble dans tous les solvants excepté la pyridine.

De plus, une solution de MBTZn [1], dans le chloroforme par exemple, laisse déposer, à la longue, un précipité dont la composition et les caractéristiques physiques sont celles du MBTZn [2]. Il semble donc que les

deux formes de MBT-Zn se trouvent reliées l'une à l'autre, le solvant provoquant ou favorisant le passage de la forme [1] à la forme [2].

L'étude du premier composé — le MBTZn [1] — nous a permis de montrer qu'il répondait à la formule classique du 2.2′-dithiobisbenzothiazole-zinc (exp. : C = 42,58 %; S = 31,98 %; Zn = 16,33 %; théorie : C = 42,31 %; S = 32,23 %; Zn = 16,37 %) :



La solubilité et le point de fusion de ce composé pouvant varier pour une composition fixe, nous avons été conduits à admettre que *n* pouvait prendre des valeurs supérieures à 1. Ceci est en accord avec des hypothèses antérieures [(7), (8)] proposant une association des molécules par des liaisons N → Zn.

En ce qui concerne le MBTZn [2], les faits suivants ont été mis en évidence :

1. L'addition d'eau dans les solutions de MBTZn [1] augmente de façon importante la vitesse de transformation en MBTZn [2], pour une même concentration de MBTZn [1] dans la phase organique. En même temps, on constate l'apparition de MBT libre dans la solution.

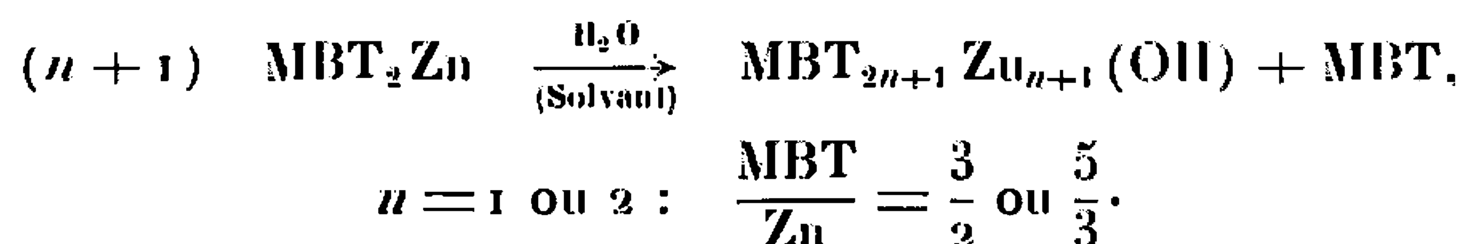
2. En saturant le solvant par de l'eau lourde, le MBT libre formé présente le spectre infrarouge caractéristique du MBT deutéré, déjà décrit dans la littérature (9) : c'est bien là une conséquence de l'intervention de l'eau dans la formation du MBT. Par analogie, on peut supposer qu'un groupement OH est présent dans le MBTZn [2], bien qu'il ne nous ait pas été possible de le montrer par l'étude des spectres infrarouges.

3. Le dosage des groupements MBT et du zinc dans le MBTZn [2] nous a permis de calculer sa composition : celle-ci est en accord avec les formules $MBT_3Zn_2^+$ ou $MBT_5Zn_3^+$, la différence entre ces deux dernières étant de l'ordre de l'erreur de mesure. Dans ces formules, l'équilibre des charges n'est pas satisfait.

4. Si l'on compare les résultats ainsi obtenus par dosage direct du MBT et du zinc à ceux de l'analyse élémentaire, on constate que le MBT et le zinc ne sont pas les seuls constituants du précipité dans lequel ils n'entrent que pour 90 % environ. La différence correspond à de petites quantités de solvant entraînées lors de la précipitation. Ce solvant ne peut être éliminé par séchage poussé ou extraction. On en retrouve les bandes les plus intenses mêlées à celles du MBTZn [2].

5. La pyridination du MBTZn [2] donne deux composés cristallisant sous des formes différentes et qu'on peut séparer; ils répondent aux formules MBT_2ZnPy_2 et $MBT_3Zn_2Py_2^+$. On peut penser qu'ils proviennent de la coupure par la pyridine de certaines liaisons du MBTZn [2] et leur existence permet donc de remonter à la structure de celui-ci.

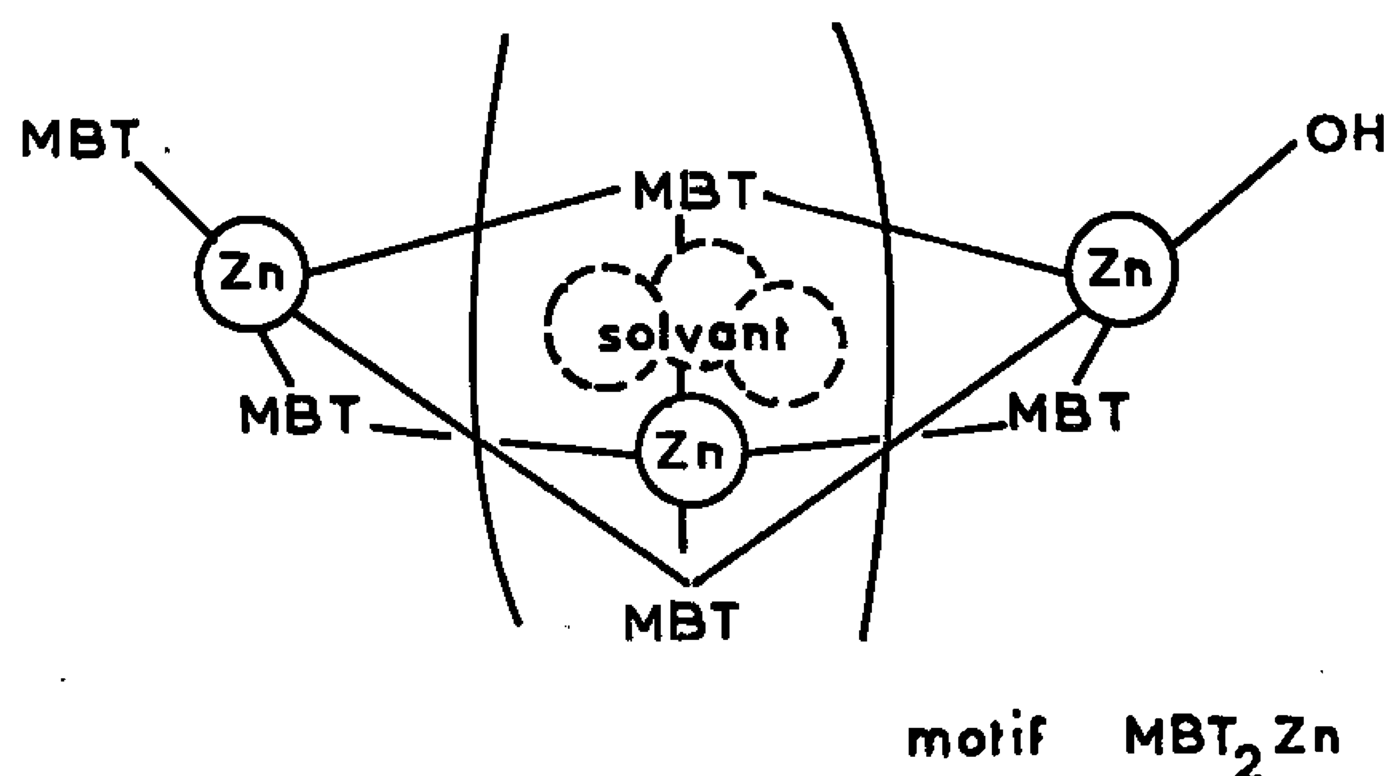
Ces expériences permettent donc d'affirmer, que, à la faveur de sa dissolution dans les solvants, le MBTZn [1] réagit avec l'eau suivant la réaction



$$(n+1)\quad MBT_2Zn \xrightarrow[\text{(Solvant)}]{H_2O} MBT_{2n+1}Zn_{n+1}(OH) + MBT,$$

$$n = 1 \text{ ou } 2: \quad \frac{MBT}{Zn} = \frac{3}{2} \text{ ou } \frac{5}{3}.$$

En précipitant, le MBTZn [2] retient une certaine quantité de solvant. Si l'on écrit une telle formule, on remarque en effet que le MBTZn [2] peut avoir la structure d'un clathrate :



Cette structure rend théoriquement possible l'existence de complexes de masse plus élevée par juxtaposition de nouveaux motifs MBT_2Zn, bien que ceci semble improbable, comme Leussing et Tischer l'ont constaté pour les complexes du zinc avec le 2.3-dimercapto-1-propanol (10).

(1) R. H. Campbell et R. W. Wise, *Rub. Chem. Tech.*, 37, 1964, p. 635-649 et 650-667.
(2) A. Y. Coran, *Rub. Chem. Tech.*, 37, 1964, p. 679-688.
(3) B. Milligan, Travaux non publiés.
(4) L. Brooks, *Rub. Chem. Tech.*, 36, 1963, p. 887-910.
(5) M. W. Harman, U. S. Patent nº 2.754.303, 1956.
(6) S. Chakravarti et A. K. Sircar, *Trans. I. R. I.*, 41, 1965, p. T 221-T 236.
(7) K. A. Jensen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 252, 1944, p. 227-233.
(8) H. Krebs, E. F. Weber et H. Fassbender, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1954, p. 128-140.
(9) H. Larive, A.-J. Chambonnet et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8-9, 1963, p. 1675-1681.
(10) D. L. Leussing et T. N. Tischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 65-70.

(École d'Enseignement technique de l'Institut Français du Caoutchouc, 42, rue Scheffer, Paris, 16e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'alphitonine, de la mæsopsine et de la trihydroxy*-2.4.6 *benzyl*-2 *coumaranone*-3. Note de M. **Jean Chopin** et Mlle **Michèle Chadenson** (1), transmise par M. Georges Champetier.

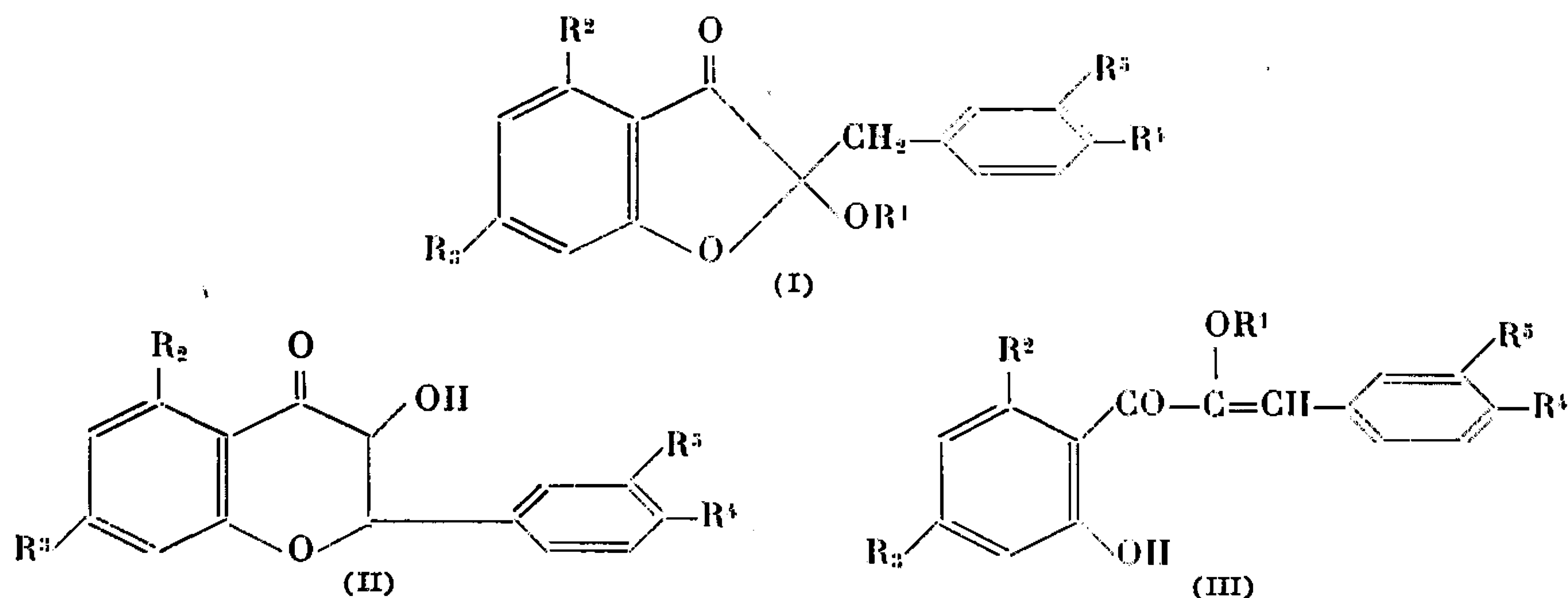
L'alphitonine, la mæsopsine et la trihydroxy-2.4.6 benzyl-2 coumaranone-3 ont été obtenues à partir des hydroxy-2' α-benzyloxychalcones correspondantes, ainsi que par transposition alcaline des hydroxy-3 flavanones correspondantes.

Les hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (I, R = H) ont été d'abord connues comme produits du traitement alcalin d'hydroxy-3 flavanones (II) naturelles (2) et de leurs dérivés méthylés (3) ou du traitement acide des hydroxy-2' α-méthoxychalcones (4) (III, R' = CH_3). Leur mise en évidence à l'état naturel est beaucoup plus récente : deux (I *a*) et (I *b*) ont été trouvées par King et White (5) dans le tanin de Quebracho (extrait de *Schinopsis balansæ* et *S. lorentzii*) et nous avons récemment montré (6) que les doutes émis par Grover, Jain et Seshadri (7) à l'égard de leur structure étaient dénués de fondement. Les deux autres sont l'alphitonine (I *d*), extraite des bois d'*Alphitonia excelsa* (8) et *A. petriei* (9) et la mæsopsine (I *c*) extraite des bois de *Mæsopsis eminii* (10) et *Alphitonia whitei* (9).

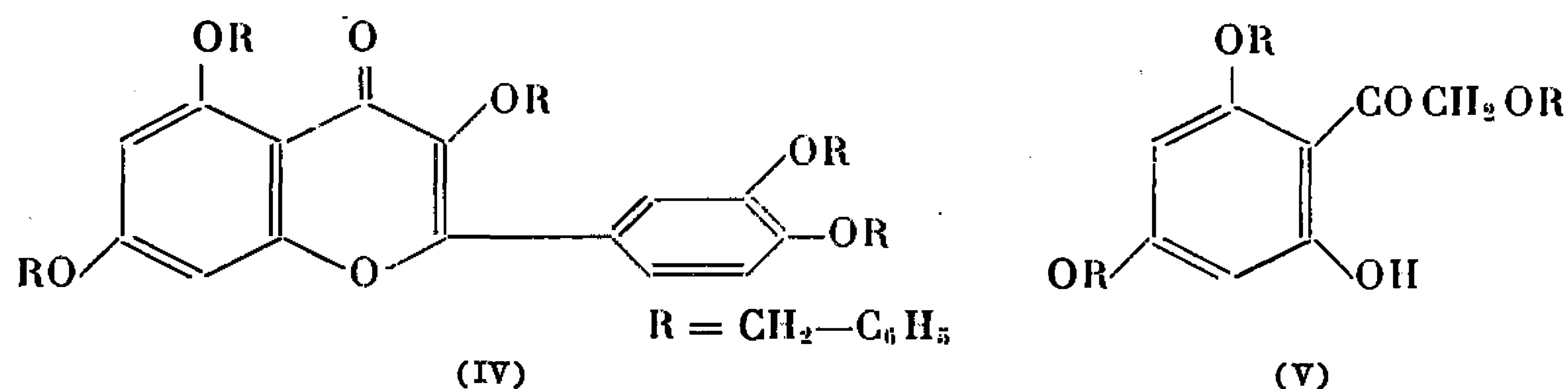
Si le traitement alcalin de l'hydroxy-3 flavanone correspondante, l'aromadendrine (II *c*), conduit bien à la mæsopsine (11), celui de la taxifoline (II *d*), selon Hergert, Coad et Logan (12) redonne le produit de départ, contrairement à son tétraméthyléther-5.7.3'.4' qui subit la transposition habituelle. C'est pourquoi nous avons tout d'abord réalisé la synthèse de l'alphitonine en passant par l'intermédiaire de la tétrabenzyl-5.7.3'.4' taxifoline (13) (II *e*) dont le traitement alcalin habituel nous a conduits à côté de petites quantités de tétrabenzyl-5.7.3'.4' quercétine et de produit de départ, à la *tétrabenzyl*-4.6.3'.4' *alphitonine* (I *e*), $C_{43}H_{36}O_7$, F 142-144°, λ_{max} 290 mμ (log ε 4,38) (EtOH), ν_{OH} 3 300 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1684 cm^{-1} (KBr).

La débenzylation de cette dernière par hydrogénation catalytique donne un produit $C_{15}H_{12}O_7$, F 220-239° (déc.) après jaunissement dès 200° (microscope), F_{inst} 239° (bloc Kofler), λ_{max} 290 mμ (log ε 4,20) (EtOH), ν_{OH} 3 226 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1684 cm^{-1} (KBr), identique à un échantillon d'alphitonine naturelle.

Nous avons ensuite conçu une méthode plus générale passant par les hydroxy-2' α-benzyloxychalcones (III, R' = $CH_2C_6H_5$) que nous avons préparées par condensation d'aldéhydes aromatiques avec *l'hydroxy*-2 *tribenzyloxy*-ω.4.6 *acétophénone* (V) $C_{29}H_{26}O_5$, F 102-103°, λ_{max} 290 mμ (log ε 4,38) (EtOH), $\nu_{C=O}$ 1631 cm^{-1} (KBr) obtenue en appliquant à la *pentabenzyl*-3.5.7.3'.4' *quercétine* (IV) $C_{50}H_{40}O_7$, F 123-125°, λ_{max} 249 mμ (log ε 4,43) et 343 mμ (4,14) ($CHCl_3$), $\nu_{C=O}$ 1635 cm^{-1} (KBr) la coupure alcaline des méthoxy-3 flavones [(14), (15)].



(*a*) $R^1 = R_2 = H$, $R^3 = OH$, $R^4 = R^5 = OH$;
(*b*) $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = OH$; $R^4 = OCH_3$, $R^5 = OH$;
(*c*) $R^1 = R^5 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = OH$;
(*d*) $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = OH$;
(*e*) $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = OCH_2C_6H_5$;
(*f*) $R^1 = CH_2C_6H_5$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = OCH_2C_6H_5$;
(*g*) $R^1 = CH_2C_6H_5$, $R^2 = R^3 = R^4 = OCH_2C_6H_5$, $R^5 = H$;
(*h*) $R^1 = CH_2C_6H_5$, $R^2 = R^3 = OCH_2C_6H_5$, $R^4 = R^5 = H$;
(*i*) $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = OCH_2C_6H_5$, $R^4 = R^5 = H$;
(*j*) $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = OH$, $R^4 = R^5 = H$.



En traitant par $HCl\text{-}CH_3COOH$ (1 : 10) à la température ordinaire l'*hydroxy*-2' *pentabenzyloxy*-α.3.4.4'.6' *chalcone* (III *f*) $C_{50}H_{42}O_7$, F 134-135°, λ_{max} 345 mμ (log ε 4,26) (EtOH), $\nu_{C=O}$ 1638 cm⁻¹ (KBr) nous avons obtenu un produit identique à la tétrabenzyl-4.6.3'.4' alphitonine (I *e*) précédente.

Dans les mêmes conditions, l'*hydroxy*-2' *tétrabenzyloxy*-α.4.4'.6' *chalcone* (III *g*) $C_{43}H_{36}O_6$, F 119-120°, λ_{max} 333 mμ (log ε 4,21) (EtOH), $\nu_{C=O}$ 1623 cm⁻¹ (KBr), conduit à la *tétrabenzyl*-2.4.6.4' *mæsopsine* (I *g*) $C_{43}H_{36}O_6$, F 139-141°, λ_{max} 294 mμ (log ε 4,27) (EtOH), $\nu_{C=O}$ 1704 cm⁻¹ (KBr), dont l'hydrogénolyse donne un produit $C_{15}H_{12}O_6$, F 212-220° (déc.) après jaunissement dès 200° (microscope), F_{inst} 223° (bloc Kofler), λ_{max} 292 mμ (log ε 4,25) (EtOH), ν_{OH} 3205 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1684 cm⁻¹ (KBr), identique à la mæsopsine (I *c*) obtenue par transposition alcaline d'aromadendrine naturelle (II *c*).

Par contre, l'*hydroxy*-2' *tribenzyloxy*-α.4'.6' *chalcone* (III *h*) $C_{36}H_{30}O_5$, F 93-94°, λ_{max} 308 mμ (log ε 4,25) (EtOH), $\nu_{C=O}$ 1631 cm⁻¹ (KBr), fournit un mélange de *tribenzyloxy*-2.4.6 *benzyl*-2 *coumaranone*-3 (I *h*) $C_{36}H_{30}O_5$ F 141-143°, λ_{max} 292 mμ (log ε 4,31) (EtOH), $\nu_{C=O}$ 1704 cm⁻¹ (KBr) et

d'*hydroxy*-2 *dibenzyloxy*-4.6 *benzyl*-2 *coumaranone*-3 (I *i*) $C_{29}H_{24}O_5$, F 129-130°, λ_{max} 292 mμ (log ε 4,50) (EtOH), ν_{OH} 3300 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1684 cm⁻¹ (KBr) séparables par cristallisation fractionnée.

L'hydrogénation catalytique de ces deux composés donne la *trihydroxy*-2.4.6 *benzyl*-2 *coumaranone*-3 (I *j*) non encore décrite, $C_{15}H_{12}O_5$, F 208-215° (déc.) après jaunissement dès 205° (microscope), F_{inst} à 216° (bloc Kofler), λ_{max} 292 mμ (log ε 4,31) (EtOH), ν_{OH} 3205 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1684 cm⁻¹ (KBr).

Une substance de mêmes caractéristiques chromatographiques prend naissance par traitement alcalin de quelques milligrammes de l'hydroxy-3 flavanone naturelle correspondante, la pinobanksine (II *j*).

Devant ces résultats, nous avons finalement étudié le traitement alcalin de la taxifoline naturelle et nous avons constaté que, comme ses homologues, cette hydroxy-3 flavanone donne bien naissance à l'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranone-3 correspondante, c'est-à-dire l'alphitonine, à côté d'un peu de quercétine et de taxifoline non transformée. Il est possible que Hergert et coll. ([12]) aient été induits en erreur par le fait que le point de fusion de la taxifoline n'est pas abaissé par mélange avec l'alphitonine, et que la taxifoline, moins soluble dans l'eau, cristallise en mélange avec l'alphitonine dans les premiers jets.

Des microanalyses correctes ont été obtenues pour tous les produits décrits. Les techniques expérimentales feront l'objet d'une publication détaillée.

Les Professeurs Birch et Erdtman nous ont donné les échantillons d'alphitonine et de pinobanksine, les Docteurs J. C. Pew et W. M. Hearon les échantillons de taxifoline.

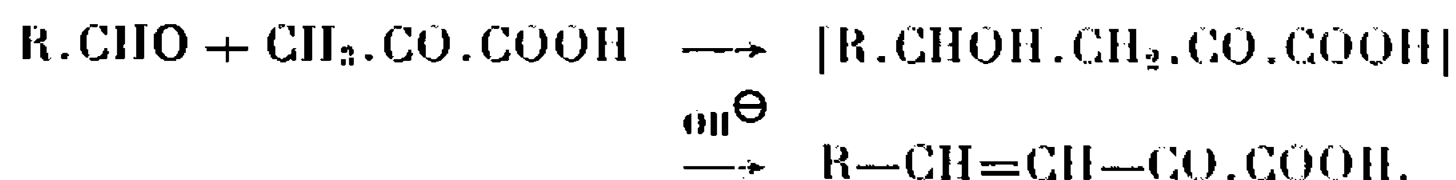
(1) Avec la collaboration technique de Mlle Andrée Hauteville.
(2) Y. Kimura et M. Hoshi, *Proc. Imp. Acad. Sc.*, Tokyo, 12, 1936, p. 285; *J. Pharm. Soc. Japan*, 57, 1937, p. 147.
(3) M. Kotake et T. Kubota, *Ann.*, 544, 1940, p. 253.
(4) Y. Kimura et M. Hoshi, *J. Pharm. Soc. Japan*, 57, 1937, p. 160.
(5) *Proc. Chem. Soc.*, 1957, p. 341.
(6) J. Chopin, P. Durual et M. Chadenson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3572.
(7) *Indian J. Chem.*, 1, 1963, p. 429.
(8) A. J. Birch, E. Ritchie et R. N. Speake, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3593.
(9) G. B. Guise, E. Ritchie et W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.*, 15, 1962, p. 314.
(10) N. F. Janes, F. E. King et J. W. W. Morgan, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 346.
(11) N. F. Janes, F. E. King et J. W. W. Morgan, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1356.
(12) *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 304.
(13) K. Freudenberg et K. Weinges, *Ann.*, 613, 1958, p. 61.
(14) J. Herzig et B. Hofmann, *Ber.*, 42, 1909, p. 155.
(15) C. Enebäck et J. Gripenberg, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 866.

(Laboratoire de Chimie biologique,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'α-cétoesters éthyléniques conjugués.*

Note de Mme **Janine Lubochinsky** et M. **Pierre Maitte**, transmise par M. Georges Champetier.

Les esters cétoniques éthyléniques de structure R—C=C—CO—COOR' sont pratiquement inconnus dans la littérature : des acides libres ont été préparés par condensation des aldéhydes avec l'acide pyruvique selon Wermuth (1) :



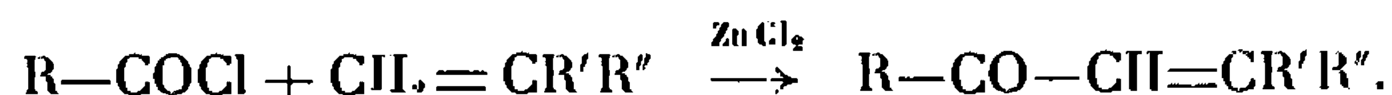
$$R.CHO + CH_3.CO.COOH \longrightarrow [R.CHOH.CH_2.CO.COOH] \xrightarrow{OH^{\ominus}} R{-}CH{=}CH{-}CO.COOH,$$

mais les rendements sont très faibles, de l'ordre de 5 %; F. G. Fischer et O. Wiedemann (2) avaient obtenu des rendements du même ordre. Ciusa (3) avait préparé l'acide benzalpyruvique de la même façon.

Pour préparer les esters du type précédent, deux méthodes semblaient pouvoir être utilisées *a priori* : l'action des magnésiens vinyliques sur un oxalate, et la condensation du chlorure d'éthoxalyle sur les carbures éthyléniques.

La méthode aux magnésiens vinyliques (4) ne conduit pas simplement au résultat attendu, mais fournit, même en opérant à basse température et avec un défaut de magnésien, des mélanges complexes. Dans cette réaction, les magnésiens vinyliques semblent plus actifs que les saturés (5) : ainsi le bromure de *n*-butylmagnésium (éther), opposé à l'oxalate d'éthyle, fournit 20 % de l'α-cétoester à 15°, tandis que dans les mêmes conditions le bromure d'isocrotyl-magnésium (THF) n'en fournit que 3 à 5 %, à côté d'une quantité prédominante de dicétone et d'hydroxyester $(R)_2C(OH)COOEt$. A — 70°, l'α-cétoester constitue 30 % des produits de réaction, mais beaucoup d'oxalate est récupéré. Les résultats obtenus feront l'objet d'une Communication ultérieure.

La condensation du chlorure d'éthoxalyle sur les carbures éthyléniques nous a, par contre, permis la préparation relativement aisée des α-cétoesters insaturés conjugués. Cette condensation est une adaptation de la synthèse des cétones α-éthyléniques initialement proposée par Kondakoff (6) :



$$R{-}COCl + CH_2{=}CR'R'' \xrightarrow{ZnCl_2} R{-}CO{-}CH{=}CR'R''.$$

Krapiwin (7) remplace le chlorure de zinc par le chlorure d'aluminium, Darzens (8) puis Colonge et Mostafavi (9) montrent que le tétrachlorure d'étain est le meilleur catalyseur.

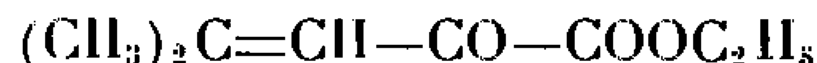
Nous avons opposé au chlorure d'éthoxalyle trois carbures éthyléniques : l'isobutène, l'amylène et le méthyl-1 cyclohexène; les cétoesters insaturés ont été obtenus avec des rendements respectivement de 55, 52 et 28 %, sans que l'on puisse isoler intermédiairement le cétoester chloré, produit initial de la condensation : la déchlorhydratation est spontanée et se produit

avant même la distillation, alors que dans le cas des cétones β chlorées, un traitement à la diméthylaniline est nécessaire. En effet, les chromatographies sur plaques, faites sur le produit avant et après distillation, sont pratiquement identiques en ce qui concerne les produits distillables. Le mode opératoire général est le suivant : à une solution de 0,10 mole de $SnCl_4$ dans 100 ml de chlorure de méthylène ou de dichloro-1.2 éthane, refroidie à —10°, on ajoute en une demi-heure un mélange de 0,1 mole de chlorure d'éthoxalyle et 0,15 à 0,20 mole du carbure (dans le cas de l'isobutène, on le dissout dans CH_2Cl_2 refroidi), sous agitation vigoureuse. Après 2 h, le mélange est hydrolysé à 0°, la phase organique séchée sur Na_2SO_4 et distillée. Cette façon de mener la condensation évite au maximum la formation d'oxalate d'éthyle, qu'on observe si l'on ajoute le carbure au mélange chlorure d'éthoxalyle-$SnCl_4$ [10]. A côté du cétoester éthylénique, on observe la formation de produits de condensation plus lourds, présentant également le groupe α-cétoester.

La séparation du cétoester éthylénique de ces produits, et de l'oxalate d'éthyle toujours présent étant assez délicate par distillation, les produits purs ont été préparés par chromatoplaques sur gel de silice (hexane-éther 3/1).

La structure des produits obtenus a été établie par leurs spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.).

Méthyl-4 oxo-2 pentène-3 oate d'éthyle (isopropylidène pyruvate d'éthyle) :


$(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}COOC_2H_5$

par condensation de l'isobutène sur le chlorure d'éthoxalyle. Rdt 55 %.

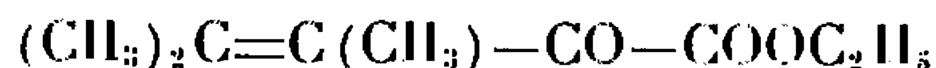
$É_{16}$ 98-102°. Analyse : $C_8H_{12}O_3$, calculé %, C 61,54; H 7,69; trouvé %, C 61,21; H 8,09.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 265 mμ (alcool); $\varepsilon = 8500$ et 212 mμ; $\varepsilon = 1660$.

Spectre infrarouge : ν_{CO} 1727 cm⁻¹ (ester); 1695 cm⁻¹ (cétone); $\nu_{C=C}$ 1618 cm⁻¹.

Spectre R. M. N. : $-CH_3$, 1,33; $(CH_3)_2$ C, 2,1 (deux triplets); $-CH_2-$, 4,2 (quadruplet), H vinyliques : massif à 6,62 (huit bandes). Les valeurs des déplacements sont données en parties par million, tétraméthylsilane comme référence interne.

Diméthyl-3.4 oxo-2 pentène 3 oate d'éthyle :


$(CH_3)_2C{=}C(CH_3){-}CO{-}COOC_2H_5$

par condensation de l'amylène sur le chlorure d'éthoxalyle. Rdt 52 %.

$É_{0,1}$ 92-93°. Analyse : $C_9H_{14}O_3$, calculé %, C 63,52; H 8,23; trouvé %, C 62,70; H 8,67.

Spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 270$ mμ; $\varepsilon = 3100$ et 212 mμ; $\varepsilon = 1450$.

Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1730 cm⁻¹ (ester); 1689 cm⁻¹ (cétone); $\nu_{C=C}$ 1623 cm⁻¹.

Spectre R. M. N. : $-CH_3$ (éthyle), 1,33; $-CH_2-$, quadruplet à 4,26; $-CH_3$ en α de la double liaison : massif centré à $1,85.10^{-6}$ (9 protons).

Méthyl-2 cyclohexényl-1 glyoxylate d'éthyle : par condensation du méthyl-1 cyclohexène avec le chlorure d'éthoxalyle. Rdt 28 %.

$É_{18}$ 115-120°. Analyse : $C_{11}H_{16}O_3$ calculé %, C 67,35; H 8,16; trouvé %, C 66,40; H 8,35.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 260 mμ; $\varepsilon = 1500$ et 214 mμ; $\varepsilon = 1070$.

Spectre infrarouge : $\nu_{C=O}$ 1739 (ester), 1724 (cétone); $\nu_{C=C}$ 1637 cm^{-1}.

Spectre R. M. N. : $-CH_3$ (éthyle), 1,32 (triplet); $-CH_3$ (sur C=), $1,58.10^{-6}$; $-CH_2-$ (cyclohexène) massif à 2.10^{-6}; $-CH_2-$ (éthyle), quadruplet à $4,20.10^{-6}$.

Il semble que la réaction marche nettement mieux avec des carbures où la double liaison est polarisée : les essais faits avec le cyclohexène se sont soldés par un échec, dans les conditions précisées plus haut.

Nous envisageons actuellement de transformer ces cétoesters en α-amino-acides insaturés, dont peu de représentants sont connus, en vue de l'étude de leur incorporation biologique.

(1) C. G. Wermuth, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 869; *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3971.
(2) F. G. Fischer et O. Wiedemann, *Ann. Chem.*, 513, 1934, p. 251.
(3) R. Ciusa, *Gazz. Chim. Ital.*, 49, n° 1, 1919, p. 164.
(4) H. Normant, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.
(5) H. Koch et P. Maitte, Résultats non publiés.
(6) J. Kondakoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, n° 7, 1892, p. 576.
(7) S. Krapiwin, *Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou*, (2), 22, 1908, p. 1.
(8) G. Darzens, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 707.
(9) J. Colonge et K. Mostafavi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1939, p. 335.
(10) P. F. Casals, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 235.

(*Laboratoire de Chimie XIV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du méthyl-7 ovalène et du diméthyl-7.14 ovalène.* Note (*) de MM. Nguyen P. Buu-Hoï, Jean P. Hoeffinger et Mme Denise Lavit-Lamy, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'ovalène réagit très facilement avec le N-méthylformanilide en présence d'oxychlorure de phosphore pour donner le formyl-7 ovalène, lequel peut être réduit en méthyl-7 ovalène par l'hydrate d'hydrazine et la potasse; on prépare de façon analogue le formyl-14 méthyl-7 ovalène et le diméthyl-7.14 ovalène. Ce comportement de l'ovalène est en accord avec la théorie électronique.

L'ovalène (I) est un hydrocarbure aromatique particulièrement intéressant [1] par le haut degré de condensation de son squelette conjugué décacyclique, et par sa structure moléculaire qui ressemble beaucoup à celle de l'anthanthrène (II) par la présence de deux sommets de type

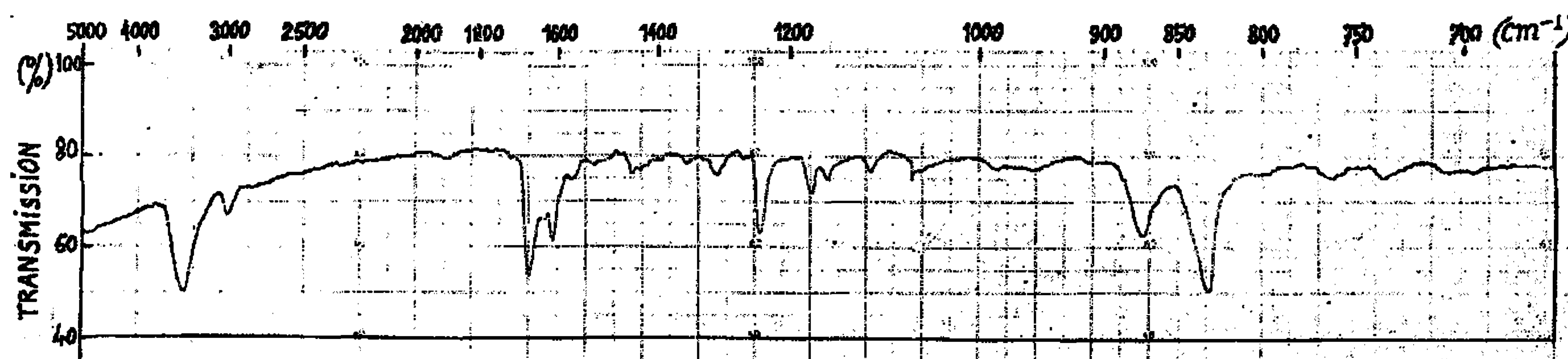
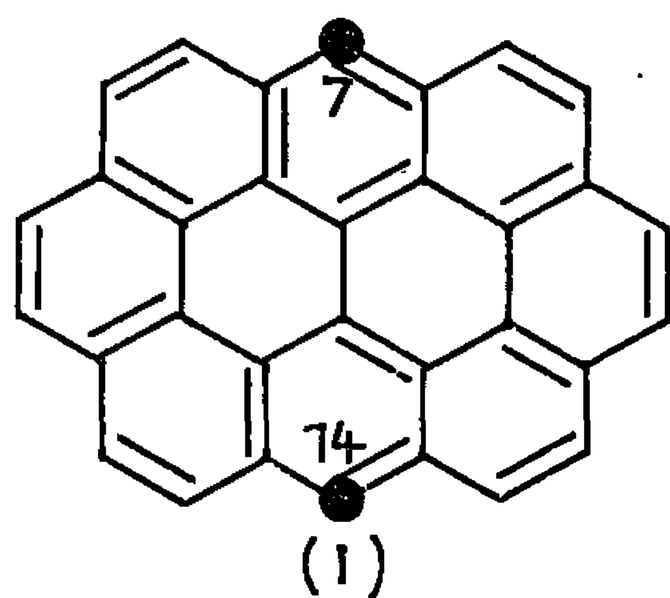
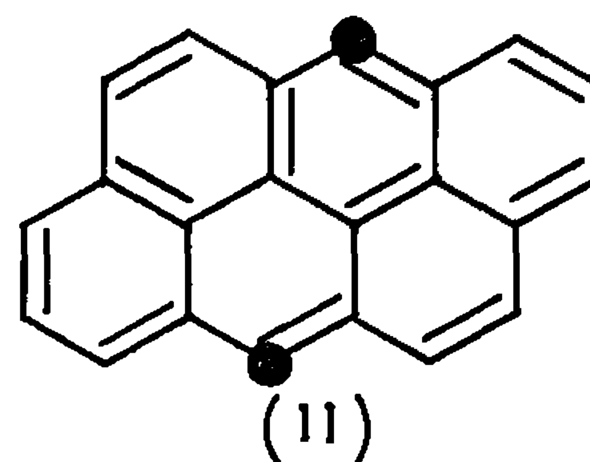


Fig. 1.

méso-anthracénique (sommets 7 et 14) à indice de valence libre élevé; les caractéristiques électroniques de l'ovalène ont été calculées par l'un de nous avec O. Chalvet et R. Daudel [2] et les distances interatomiques ainsi prévues se sont montrées conformes aux résultats expérimentaux de Donaldson et Robertson [3]. Il a été montré également, d'une part,

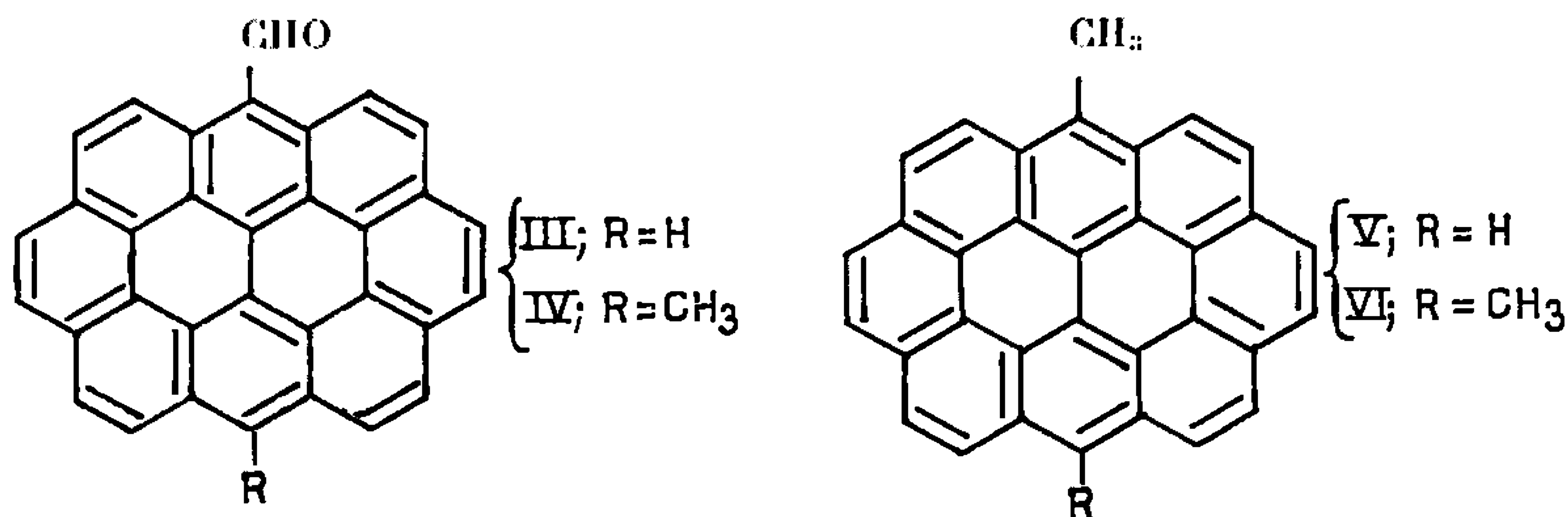




qu'on peut introduire aisément une fonction aldéhyde sur les positions *méso*-anthracéniques de l'anthanthrène au moyen de la réaction de Vilsmeier-Haack [4], et, d'autre part, que la présence de groupements

aldéhyde ou méthyle sur ces positions entraîne l'apparition d'un pouvoir cancérogène que l'anthanthrène lui-même ne possède pas ([5]). Il était donc intéressant d'entreprendre une étude chimique et biologique analogue sur l'ovalène; la présente Note rapporte quelques-uns des résultats que nous avons obtenus d'ores et déjà sur le plan chimique.

a. Formylation de l'ovalène. — Nous avons constaté que, conformément à une règle que nous avions formulée il y a quelques années et selon laquelle, chez les hydrocarbures composés uniquement de cycles benzéniques accolés, la réaction de Vilsmeier-Haack est d'autant plus aisée que l'indice de valence libre du sommet considéré est plus grand que 0,510 ([6]), l'ovalène fournit avec d'excellents rendements le *formyl-7 ovalène* (III), l'indice de valence libre de son sommet 7 étant égal à 0,570. Cet aldéhyde s'obtient au mieux de la façon suivante : on chauffe au bain-marie bouillant pendant 3 h 30 mn une suspension de 0,9 d'ovalène dans une solution de 0,73 g de N-méthylformanilide et de 0,73 g de $POCl_3$ dans 4 cm^3 d'*o*-dichlorobenzène; l'ovalène se dissout peu à peu avec formation d'une halochromie violette, et, au bout de 1 h, il se produit une précipitation de cristaux. Après refroidissement, décomposition par une solution aqueuse (10 cm^3) concentrée d'acétate de sodium, et distillation du solvant à la vapeur d'eau, on obtient un résidu rouge qu'on lave à l'eau, puis au méthanol, et qu'on recristallise dans l'*o*-dichlorobenzène, ce qui fournit 0,85 g de longues aiguilles rouge brun, donnant avec H_2SO_4 une halochromie violet foncé ($C_{33}H_{14}O$, calculé %, C 93,0 et H 3,3; trouvé %, C 93,0 et H 3,4). Cet aldéhyde ne fond pas en dessous de 450°; par chauffage vers 425°, les cristaux perdent leur transparence et prennent une couleur plus foncée, et il y a volatilisation totale vers 630°; aussi, l'identification se fait de préférence à l'aide du spectre d'absorption dans l'infrarouge, déterminé à l'état solide (*fig.* 1 ; phase : KBr; prisme :NaCl) ([7]).



b. Préparation du méthyl-7 ovalène (V). — Pour pouvoir réduire l'aldéhyde précédent, nous avons dû modifier de la façon suivante la méthode de Wolff-Kishner-Huangminlon : à une solution de 0,5 g de formyl-7 ovalène dans 200 cm^3 de trichlorobenzène chaud, on ajoute 300 cm^3 de triéthylèneglycol contenant 2,5 cm^3 d'hydrate d'hydrazine à 99 %; on

chauffe à nouveau jusqu'aux environs de la température d'ébullition, et ajoute peu à peu 2,5 g de potasse. Après 90 mn d'ébullition au reflux doux, on laisse refroidir, verse dans l'eau, chasse le solvant à la vapeur d'eau, lave le précipité obtenu à l'éthanol, le sèche, et le recristallise dans l'*o*-dichlorobenzène. Rendement : 0,3 g de *méthyl-7 ovalène* (V), aiguilles

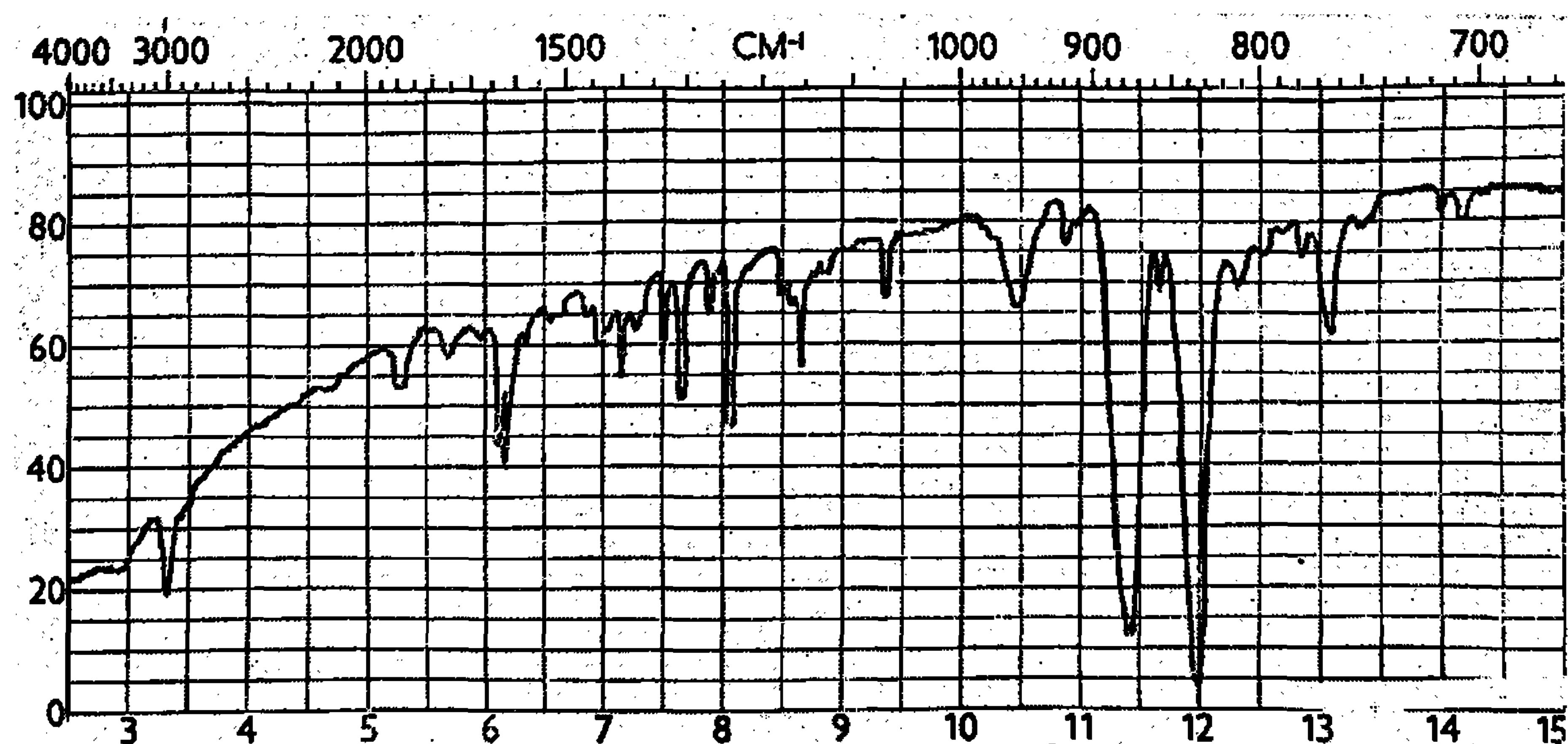


Fig. 2.

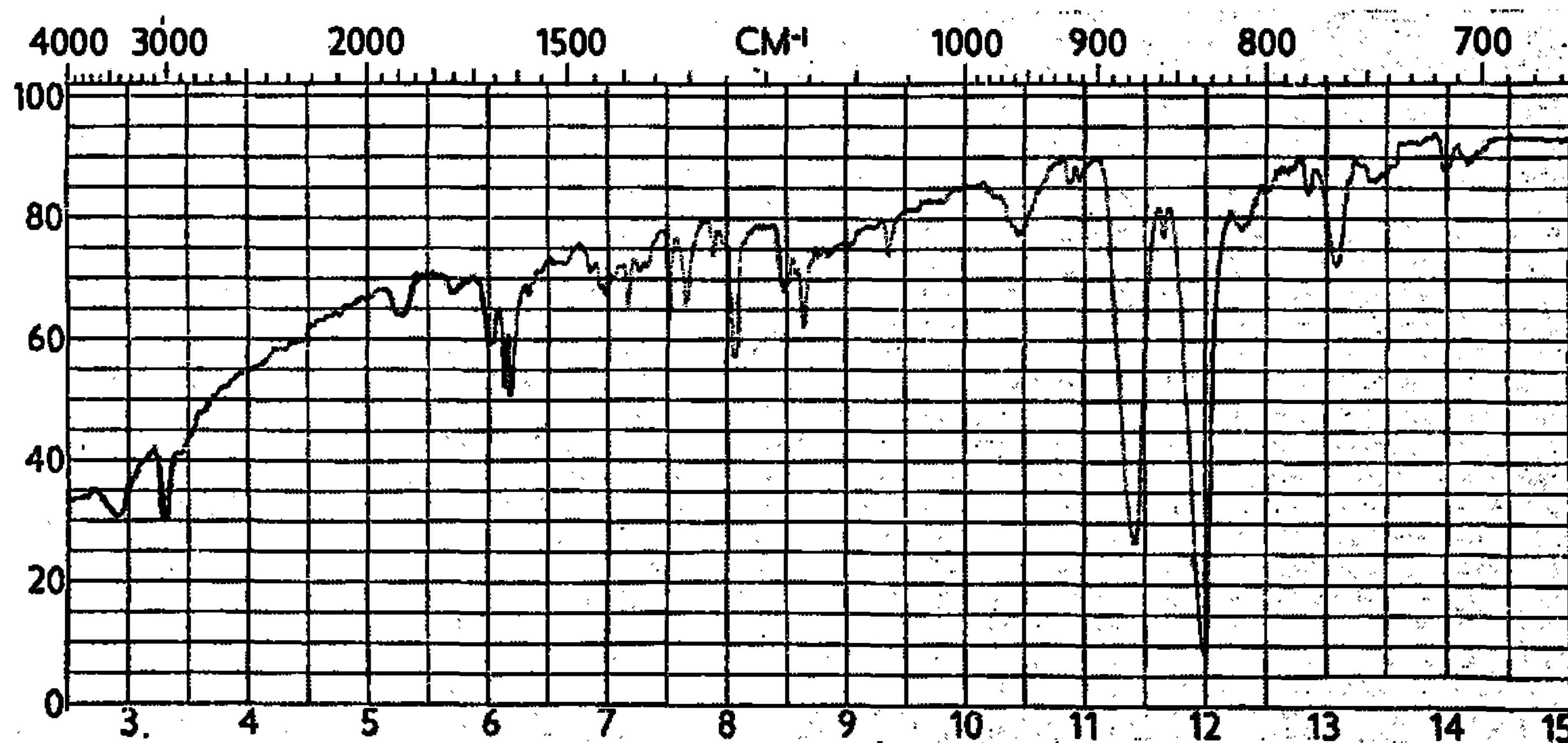


Fig. 3.

microscopiques orangées, sublimables, fondant vers 495° ($C_{33}H_{16}$, calculé %, C 96,1 et H 3,9; trouvé %, C 95,8 et H 3,7). L'identitfication se fait au mieux par le spectre d'absorption dans l'infrarouge (*fig.* 2).

c. Formylation du méthyl-7 ovalène. — Comme prévu, ce dernier hydrocarbure se laisse également formyler avec de très bons rendements (nous avons opéré sur 0,15 g de cet hydrocarbure, 0,125 g de N-méthylformanilide, et 0,125 g de $POCl_3$ dans 5 cm³ d'*o*-dichlorobenzène, mélange qui fut chauffé 4 h au bain-marie bouillant). Le *formyl-14 méthyl-7 ovalène* (IV) cristallise de l'*o*-dichlorobenzène en fine aiguilles rouge brun, fondant vers 530° par chauffage à l'air sur une plaque de cuivre ($C_{34}H_{16}O$, calculé %, C 92,7 et H 3,6; trouvé %, C 92,5 et H 3,5); son spectre d'absorption dans l'infrarouge est représenté par la figure 3.

*d. Préparation du diméthyl-*7.14 *ovalène* (VI). — La réduction de l'aldéhyde précédent conduit avec de très bons rendements au *diméthyl-*7.14 *ovalène*, cristallisant de l'*o*-dichlorobenzène en aiguilles microscopiques orangées, fondant vers 515°, et sublimables ($C_{34}H_{18}$, calculé %, C 95,8 et H 4,2; trouvé %, C 95,4 et H 4,1); le spectre d'absorption dans l'infrarouge est représenté par la figure 4. Tous les dérivés de l'ovalène ainsi obtenus donnent des solutions présentant une vive fluorescence orangée.

*e. Réaction du chlorure de sulfuryle sur le méthyl-*7 *ovalène.* — L'hydrocarbure (IV), en solution dans l'*o*-dichlorobenzène, réagit à froid sur SO_2Cl_2 (la solution, devient verte, puis orangé) pour donner un dérivé de substitution formant des aiguilles orangées, sublimables, ne fondant pas au-dessous

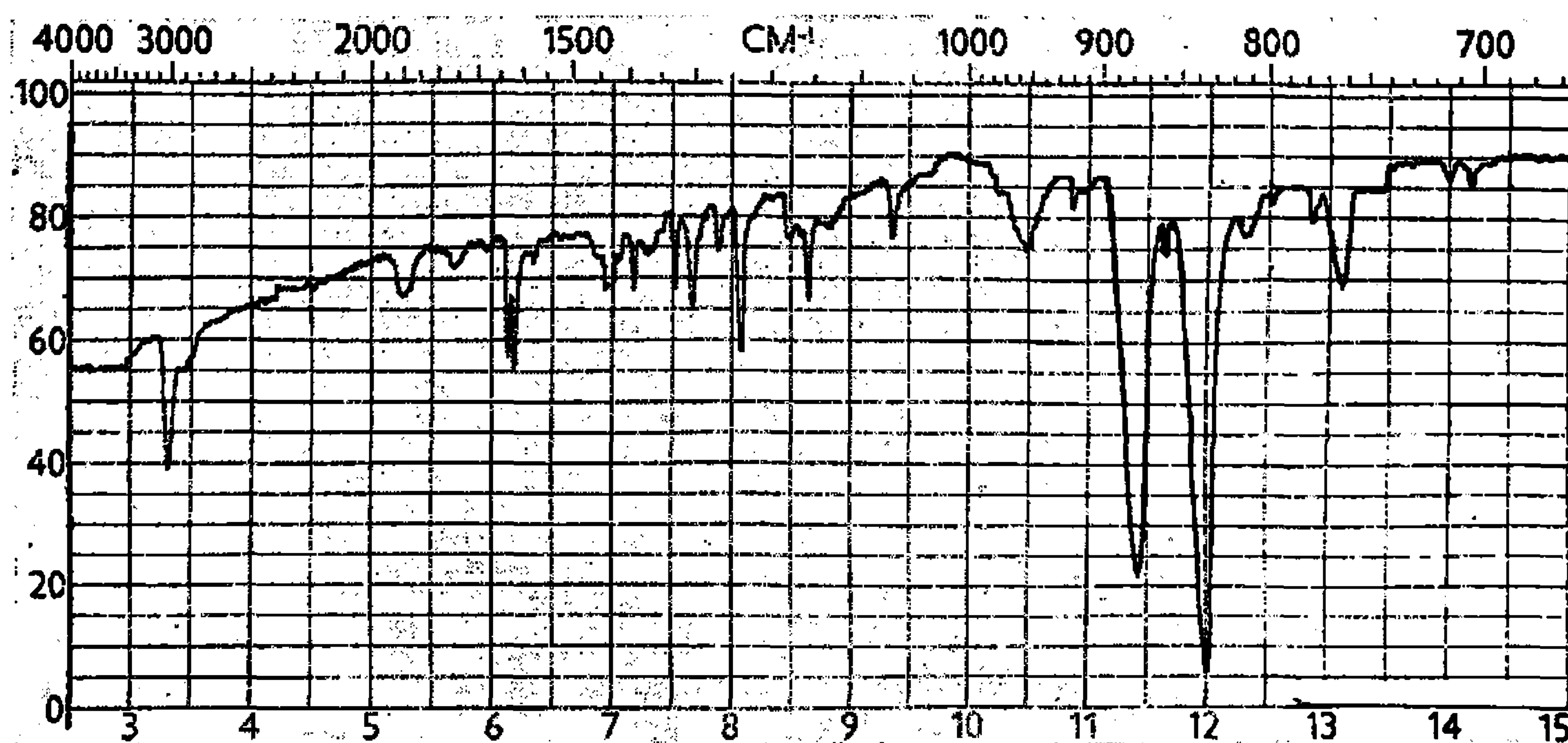


Fig. 4.

de 500°, et donnant avec H_2SO_4 une halochromie verte; il s'agit probablement du *chloro-*14 *méthyl-*7 *ovalène*, mais les très faibles quantités obtenues n'ont pas permis d'obtenir une analyse centésimale confirmatrice. La thermostabilité élevée de ce corps plaide en faveur de la structure postulée.

En conclusion, on peut dire que la chimie de l'ovalène est très voisine de celle de l'anthanthrène, mais elle est beaucoup plus difficile à étudier, en raison des propriétés physiques défavorables (manque de solubilité, notamment) de l'ovalène et de ses dérivés connus. La recherche d'une activité cancérogène éventuelle chez ces composés est en cours dans notre Laboratoire.

(*) Séance du 8 août 1966.

(1) E. Clar, *Nature*, 161, 1948, p. 238; *Chem. Ber.*, 82, 1949, p. 55.
(2) N. P. Buu-Hoï, O. Chalvet et R. Daudel, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 547.
(3) D. M. Donaldson et J. M. Robertson, *Nature*, 184, 1949, p. 1002.
(4) N. P. Buu-Hoï et D. Lavit, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 76, 1957, p. 200.
(5) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 95.
(6) N. P. Buu-Hoï, D. Lavit et O. Chalvet, *Tetrahedron*, 8, 1960, p. 7.
(7) Spectre dû à M. H. Reimlinger (European Research Associates, Bruxelles).

(Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91, Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques spectres de résonance magnétique nucléaire de sels d'amines et d'hydrazines.* Note de MM. **Jean-Louis Aubagnac, José Elguero** et **Robert Jacquier**, transmise par M. Max Mousseron.

L'examen des spectres R. M. N. d'une série de picrates d'amines et d'hydrazines montre que le diméthylsulfoxyde ne ralentit pas suffisamment l'échange pour permettre l'observation du couplage $H—C—\overset{\oplus}{N}—H$. D'autre part, aucun des produits étudiés ne présente des couplages avec l'azote. Enfin, la double résonance hétéronucléaire a permis d'analyser le signal du proton uni à l'azote dans les sels d'amines.

Les spectres R. M. N. de sels d'amines ont fait l'objet d'études dès le début de l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire en Chimie organique [(1), (2)]. En ce qui concerne les couplages, on doit considérer ceux intervenant soit avec l'azote, soit à travers l'azote, et plus particulièrement avec le ou les protons qui lui sont directement fixés.

Avec l'azote, on observe les couplages $^1J(\overset{\oplus}{N}—H)$; $^2J(\overset{\oplus}{N}—C—H)$, $^3J(\overset{\oplus}{N}—C—C—H)$, $^4J(\overset{\oplus}{N}—C—C—C—H)$ [(3), (4)]. On sait que dans les produits saturés, $^1J \gg {}^3J > {}^2J > {}^4J$ (3); ^1J dépend de l'échange, et les autres constantes de l'hybridation de l'azote, de la nature de ses substitutions et de la symétrie de la molécule; en général, ils n'ont été signalés que dans le cas des sels de tétraalkylammonium [(3), (4)]. L'emploi de l'isotope ^{15}N a permis à Roberts [(5), (6)] une étude quantitative de ces couplages avec l'azote.

A travers l'azote, le couplage $^3J'(H—C—\overset{\oplus}{N}—H)$, qui n'apparaît que lorsque l'échange est suffisamment ralenti, a été très couramment décrit, tant pour les amines aliphatiques et alicycliques [(7), (8), (9)] que pour les anilines (10) et les substances hétéroaromatiques [(11), (12)]. Des couplages $^4J'(H—C—C—\overset{\oplus}{N}—H)$ sont aussi connus (13).

Nous avons examiné les spectres R. M. N. d'une série de sels d'ammonium et d'hydrazinium, avec les résultats suivants :

Picrates d'amines et d'hydrazines (tableaux I et II). — Pour faire cette étude, nous avons choisi le DMS-d_6, car ces picrates sont assez insolubles dans le $CDCl_3$. Le DMS a été utilisé avec succès pour observer le couplage $^3J'$ (8); par contre certains auteurs ont noté que ce solvant ne convient pas pour mettre en évidence ce même couplage, car il ne ralentit pas suffisamment l'échange [(11), (14)]. C'est ce dernier comportement que nous avons observé, car dans aucun cas le couplage $^3J'$ n'est apparu; l'aspect du signal du (ou des) proton lié à l'azote montre qu'interviennent, soit des échanges très rapides (cas du N-méthylanilinium), soit des vitesses

d'échange moyennes, qui empêchent dans tous les cas l'apparition de ^1J. Il en est de même pour les quelques spectres effectués dans le $CDCl_3$.

On peut constater que l'emplacement du CH_3 dans la série des méthylamines se déplace vers les champs faibles au fur et à mesure que le nombre des méthyles augmente. Ce comportement peut être envisagé en tenant compte soit d'une modification des orbitales de l'azote, soit d'une anisotropie des liaisons C—H. Dans le cas de l'ion tétraméthylammonium, un enregistrement avec étalement montre que le signal est très élargi et présente plusieurs épaulements dus à ^2J.

Dans la série des anilines, si le signal du CH_3 ou du CH_2 en α de l'azote subit le même déplacement ($7{,}00 \rightarrow 6{,}78\ \tau$; $6{,}52 \rightarrow 6{,}34\ \tau$), le méthyle en β évolue dans le sens contraire ($8{,}77 \rightarrow 8{,}97\ \tau$) (tableau I).

TABLEAU I.

Picrates d'amines et d'anilines dans le DMS-d_6.

	Alkyle.	NH.	Ion picrate.	C_6H_5.
$CH_3\overset{\oplus}{N}H_3$	7,56	2,42 (large)	1,36	–
$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}H_2$	7,40	2,00 (»)	1,36	
$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}H$	7,12	–	1,36	–
$(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}$	6,84	–	1,40	–
$C_6H_5—\overset{\oplus}{N}H_2CH_3$	7,00	—0,06 (fin)	1,37	2,52 (pic unique)
$C_6H_5—\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$	6,78	3,00 (large)	1,37	2,42 (*m*)
$C_6H_5—\overset{\oplus}{N}H_2C_2H_5$	8,77 (*t*) 6,52 (*q*) (*)	3,50 (»)	1,39	2,54 (pic unique)
$C_6H_5—\overset{\oplus}{N}H(C_2H_5)_2$	8,97 (*t*) 6,34 (*q*) (*)	–	1,39	2,43 (» »)

(*) J = 7,1 Hz.

Pour les hydrazines, l'interprétation des résultats n'est pas possible sans la connaissance du site de protonation qui demande à être encore confirmé [(15), (16)]. Cependant, dans le cas du picrate de la méthylphénylhydrazine asymétrique (tableau II) la valeur relativement élevée ($2{,}80\ \tau$

TABLEAU II.

Picrates d'hydrazines dans le DMS-d_6.

	CH_3.	NH.	Ion picrate.	C_6H_5.
$CH_3—NH—NH_2$	7,33	2,65 (large)	1,36	–
$(CH_3)_2N—NH_2$	7,23	2,00 (»)	1,36	–
$CH_3—NH—NH—CH_3$	7,38	1,80 (»)	1,36	–
$(CH_3)_2N—NH—CH_3$	7,30 (3 protons) 7,25 (6 protons)	1,00 (»)	1,35	–
$C_6H_5—N(CH_3)—NH_2$	6,85	0,30 (»)	1,35	2,80 (*m*)

pour le centre du multiplet) et l'apparence du signal du phényle, par comparaison avec les ions aniliniums, semblent prouver que la protonation a lieu sur le NH_2.

Chlorhydrates et sulfates d'amines et d'hydrazines (tableaux III et IV). — Les spectres des chlorhydrates des mono- et diméthylamine dans le DMS montrent que ce solvant ne permet pas d'observer ${}^3J'$, tandis que l'acide chlorhydrique 1,2 N et le SO_2 liquide conviennent parfaitement ([13]).

TABLEAU III.

Chlorhydrates d'amines.

	Solvant.	CH_3.	NH.
$CH_3\overset{\oplus}{N}H_3$.......	DMS-d_6	7,58	1,94
$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}H_2$.....	DMS-d_6	7,58	0,81
$CH_3\overset{\oplus}{N}H_3$.......	HCl 1,2 N (*)	+33,16 (*q*) ${}^3J' = 5,65$	(triplet élargi)
$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}H_2$.....	HCl 1,2 N (*)	+26,34 (*t*) ${}^3J' = 5,65$	(triplet très élargi)
$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}H_2$.....	SO_2 (— 40°)	7,14 (*t*) ${}^3J' = 5,65$	2,50 (pic unique très élargi)

(*) Référence : chlorure de tétraméthylammonium; déplacements chimiques en cycles par seconde.

Sur les solutions chlorhydriques de ces deux amines, nous avons effectué une étude de double résonance hétéronucléaire ([17]). Par irradiation de l'azote ${}^{14}N$, le couplage ${}^1J$ et la relaxation quadrupolaire disparaissent, et on peut observer les signaux des protons liés à l'azote comme des multiplets fins : quartet pour le chlorhydrate de monométhylamine, septuplet pour celui de diméthylamine. Les constantes de couplage ${}^3J'$ mesurées sur ces signaux sont les mêmes que celles que l'on détermine à partir des signaux des méthyles.

TABLEAU IV.

Sulfate de méthylhydrazine.

	Solvant.	CH_3.
$CH_3—NH—NH_2$.......	SO_4H_2 pur (*)	—22,22 (pic unique)
$CH_3—NH—NH_2$.......	SO_4H_2 1 N (*)	—16,10 (» »)
$CH_3—NH—NH_2$.......	ClH 12 N (*)	— 8,15 (» »)

(*) Référence : chlorure de tétraméthylammonium; déplacements chimiques en cycles par seconde.

Dans le cas du sulfate de méthylhydrazine, nous n'avons jamais observé ${}^3J'$ même dans les conditions où on l'observe avec les amines; ceci indique que dans les hydrazines, les vitesses d'échange sont plus élevées que dans

les amines, et exclut la possibilité d'employer $^3J'$ pour déterminer le site de protonation des hydrazines.

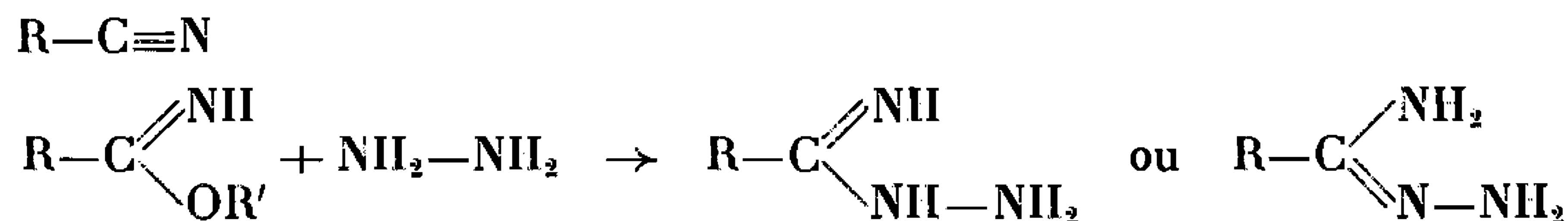
(1) R. A. OGG, *Disc. Faraday Soc.*, 17, 1954, p. 215.
(2) J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4495.
(3) M. FRANCK-NEUMANN et J. M. LEHN, *Molecular Phys.*, 7, 1963, p. 197.
(4) P. G. GASSMAN et D. C. HECKERT, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2859.
(5) J. B. LAMBERT, B. W. ROBERTS, G. BINSCH et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5564.
(6) B. W. ROBERTS, J. B. LAMBERT et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5439.
(7) M. SAUNDERS et F. YAMADA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1882.
(8) M. FREIFELDER, R. W. MATTOON et Y. H. NG, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3730.
(9) J. K. BECCONSALL, R. A. Y. JONES et J. MC KENNA, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1726.
(10) W. F. REYNOLDS et T. SCHAEFER, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2339.
(11) A. R. KATRITZKY et R. E. REAVILL, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3825.
(12) H. A. STAAB et A. MANNSCHRECK, *Angew. Chem.*, Int. td, 2, 1963, p. 216.
(13) E. D. BECKER, H. T. MILES et R. B. BRADLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5575.
(14) H. A. STAAB et A. MANNSCHRECK, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 913.
(15) R. F. EVANS et W. KYNASTON, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3151.
(16) F. E. CONDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4491.
(17) Les spectres R. M. N. ont été enregistrés avec des appareils H. R. (modèle V-4311) et A-60 du Laboratoire de Résonance magnétique nucléaire de la Faculté des Sciences de Montpellier. Les concentrations sont proches de 10 %, sauf dans le cas des produits peu solubles qui ont été étudiés en solution saturée. Les déplacements chimiques sont exprimés en τ et les constantes de couplage en hertz. Les expériences de double résonance hétéronucléaire ont été effectuées par MM. Arnal et Wilde.

(*Service Chimie M. P. C.* 1,
Faculté des Sciences, E.N.S.C.M.,
8, *rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et réactions de quelques hydrazidines substituées.* Note de MM. **Bel-Gacem Baccar** et **Jean Barrans**, transmise par M. Max Mousseron.

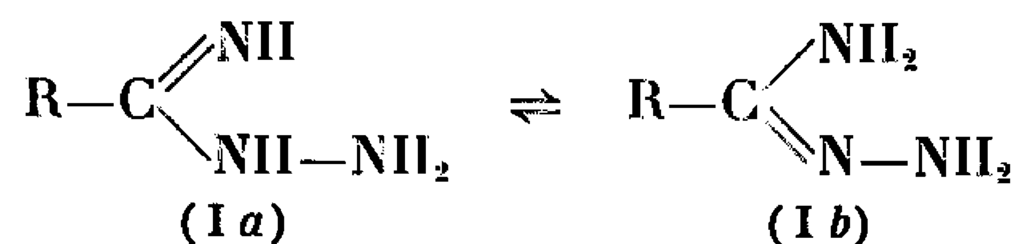
On montre, à partir des spectres d'absorption infrarouge et de R. M. N., que les hydrazidines comportent un groupement amine primaire et un groupement hydrazone; on montre aussi que l'action des chlorures d'acide et de l'hydroxylamine sur quelques hydrazidines conduit respectivement à des dérivés acylés d'hydrazidines et à des hydroxylamines-hydrazones substituées.

On désigne sous le nom d'hydrazidines, les composés résultant de l'addition des hydrazines sur les nitriles ou les imino-éthers ainsi que leurs dérivés mono, di, tri et tétrasubstitués [(1) à (4)] :



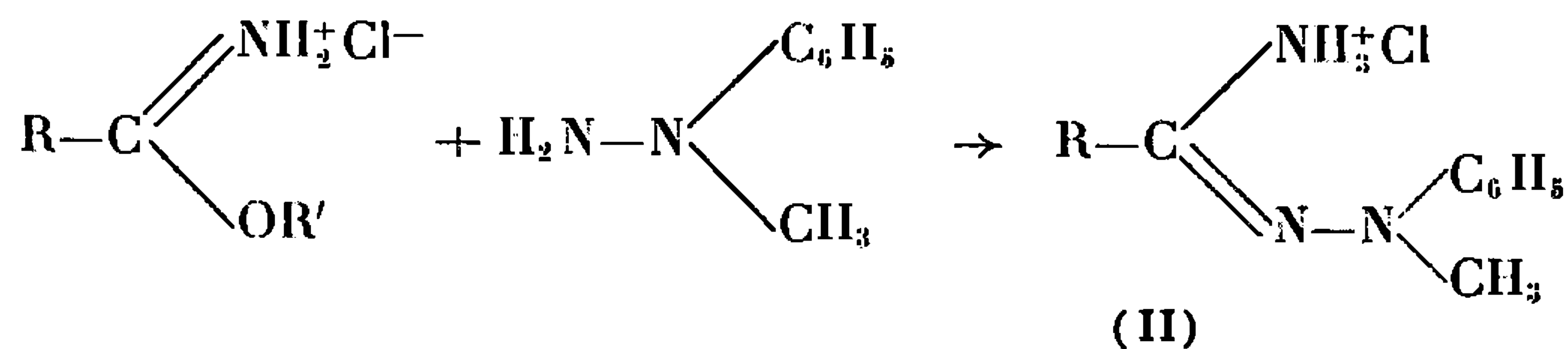
Nous avons étudié, dans une Note précédente (5), l'action des aldéhydes sur l'ω-phényl, phénylhydrazidine; ce travail a été poursuivi par une étude spectrographique infrarouge et de R. M. N. de l'-ωphényl, ω-méthyl, phénylhydrazidine afin de déterminer sans ambiguïté la structure de ces composés. Nous avons aussi, ces dérivés étant peu connus, envisagé leur action sur les chlorures d'acide et sur l'hydroxylamine.

Étude de la structure. — On attribue généralement aux hydrazidines la structure (I *b*) depuis l'interprétation par Pinner (1) de l'action des hydrazines sur les imino-éthers, néanmoins les quelques réactions chimiques connues des hydrazidines peuvent s'interpréter par l'une ou l'autre des formes tautomères :



Seule une étude des spectres d'absorption infrarouge et de R. M. N. permettrait peut-être de choisir entre les deux structures; à notre connaissance cela n'a pas été fait.

Nous avons préparé l'ω-méthyl, ω-phényl, phénylhydrazidine par une méthode analogue à celle de Pinner. La N-méthyl, N-phénylhydrazine réagit sur les chlorhydrates d'imino-éthers en solution dans l'éthanol absolu, pour donner des chlorhydrates d'hydrazidines (II) :

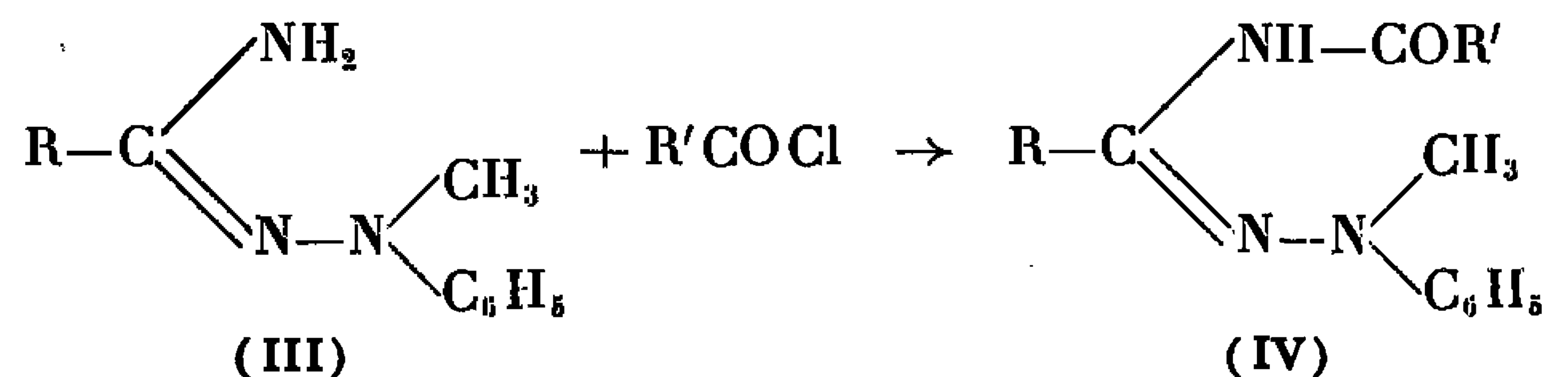


Pour R = C_5H_6, la base libre, très stable, est soluble dans les solvants organiques.

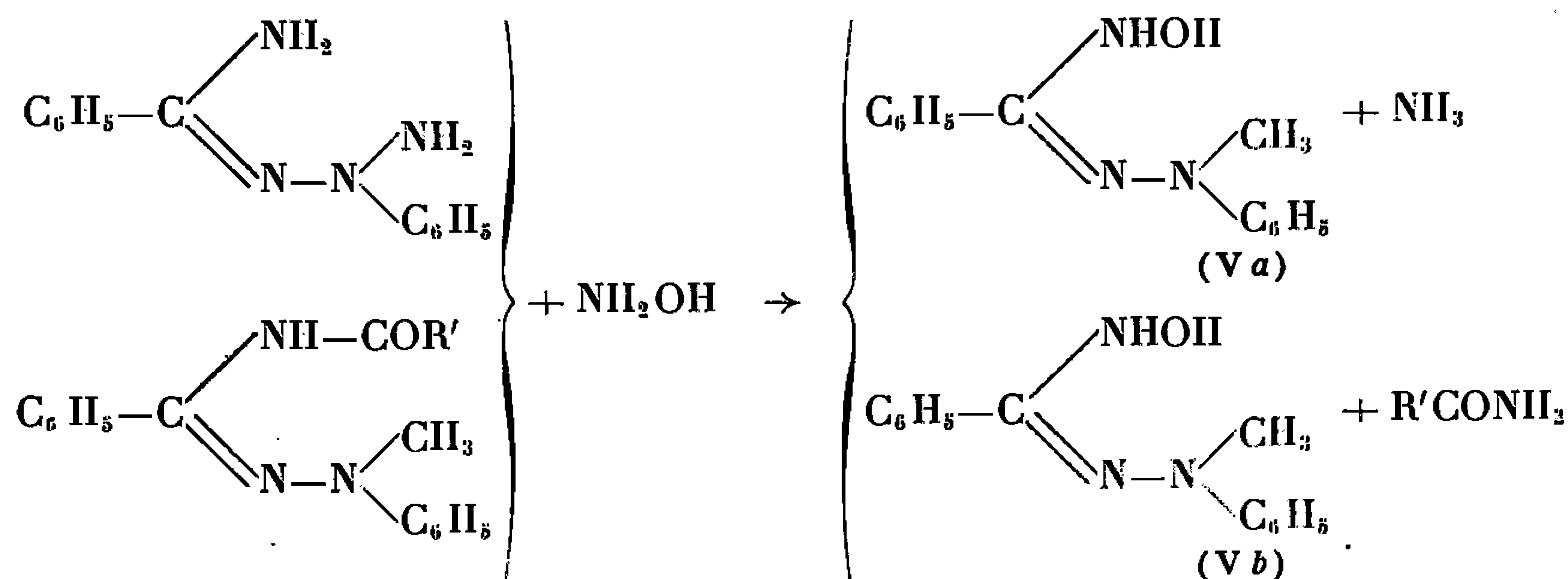
Le spectre d'absorption infrarouge d'une de ses solutions dans CCl_4 présente dans la région de 3 000-4 000 cm^{-1} deux bandes d'intensités sensiblement égales, l'une à 3 380 cm^{-1}, l'autre à 3 490 cm^{-1}, ce qui, malgré les fréquences assez basses, semble indiquer la présence d'un groupement NH_2.

Nous avons, pour confirmer ces résultats, effectué le spectre de R. M. N. des protons de cette hydrazidine à 100 MH (Varian HA 100) : ce spectre montre un pic à $5{,}22.10^{-6}$ (δ par rapport au TMS) correspondant par intégration à deux protons. Nous avons refait le spectre quelques minutes après un échange isotopique avec D_2O, le pic à $5{,}22.10^{-6}$ a disparu, ce qui semble confirmer la structure (I *b*).

Propriétés chimiques. — *a. Action des chlorures d'acide.* — Les chlorures d'acide réagissent sur (III) pour donner des composés N-acylés identiques à ceux obtenus par action de la N-méthyl, N-phénylhydrazine sur les dérivés acylés des imino-éthers ([6]) :



b. Action de l'hydroxylamine. — L'hydroxylamine réagit mole à mole sur l'ω-méthyl, ω-phényl, phénylhydrazidine et sur ses dérivés acylés pour donner des hydroxylamines-hydrazones comme le montrent leurs spectres d'absorption infrarouge :



Les spectres infrarouges de ces composés, en solution dans CCl_4, montrent en effet, vers 3 608 cm^{-1}, une bande très fine, qui semble correspondre à un groupement OH non associé, comme on le remarque pour les hydroxylamines ([7]), et une large bande vers 3 320 cm^{-1} correspondant à un groupement NH associé qui n'est pas libéré par dilution; ceci semble montrer

qu'on a affaire à une association intramoléculaire, mais alors que, dans les acides hydroxamiques, cette association est du type —C(=O...H)(—N(H)—O) [O...H lié à O du groupe N—O] faisant intervenir le groupement OH, pour les composés (V) l'association serait la suivante : —C(—N(OH)—H)(=N—N<) [H...N] faisant intervenir le groupement NH et l'atome d'azote disubstitué.

Partie préparative. — *a.* ω-méthyl, ω-phényl, phénylhydrazidine (III) : On dissout, en chauffant légèrement, 0,05 mole de chlorhydrate d'imino-éther dans l'alcool absolu. On ajoute à cette solution 0,05 mole de N-méthyl, N-phényl, hydrazine. Après quelques jours, on concentre sous vide; le précipité obtenu est recristallisé dans le méthanol; on libère la base qu'on recristallise dans le méthanol.

(II) R : C_6H_5; F 256°C. Analyse : $C_{14}H_{16}N_3Cl$, calculé %, C 64,24; H 6,11; N 13,57; Cl 16,02; trouvé %, C 64,26; H 6,14; N 13,68; Cl 16,17.

(III) R : C_6H_5; F 105°C. Analyse : $C_{14}H_{15}N_3$; calculé %, C 74,73; H 6,72; N 18,68; trouvé %, C 74,68; H 6,79; N 18,41.

(III) R : *p*-Cl—C_6H_4; F 196°C. Analyse : $C_{15}H_{17}N_3Cl_2$, calculé %, C 58,11; H 5,58; N 13,56; Cl 22,88; trouvé %, C 58,28; H 5,53; N 13,49; Cl 22,60.

b. Dérivés acylés (IV) : On dissout 0,01 mole de ω-méthyl, ω-phényl, phénylhydrazidine dans 50 ml d'éther anhydre et l'on ajoute 0,005 mole de chlorure d'acide. Après quelques heures apparaît un précipité qu'on filtre, puis qu'on recristallise deux fois dans le méthanol.

(IV) R : C_6H_5; R' : CH_3; F 159°C. Analyse : $C_{16}H_{17}N_3O$, calculé %, C 71,91; H 6,36; N 15,72; trouvé %, C 72,01; H 5,88; N 15,68. — R : C_6H_5; R' : C_6H_5; F 132°C. Analyse : $C_{21}H_{19}N_3O$, calculé %, C 76,59; H 5,77; N 12,76; trouvé %, C 76,25; H 6,02; N 12,99.

c. Action de l'hydroxylamine : On dissout 0,01 mole d'hydrazidine ou d'un de ses dérivés acylés dans 10 ml d'alcool absolu et l'on ajoute 0,01 mole d'hydroxylamine en solution méthanolique. Après quelques heures, apparaît un précipité blanc qu'on recristallise trois fois dans le méthanol.

(V *a*) F 148°C. Analyse : $C_{14}H_{15}N_3O$, calculé %, C 69,70; H 6,22; N 17,42; trouvé %, C 69,66; H 6,31; N 17,51.

(V *b*) R : *p*-$CH_3C_6H_4$; F 157°C. Analyse : $C_{15}H_{17}N_3O$, calculé %, C 70,58; H 6,66; N 16,47; trouvé %, C 70,67; H 6,52; N 16,82.

(V *b*) R : $C_{10}H_7$; F 165°C. Analyse : $C_{18}H_{17}N_3O$, calculé %, C 74,22; H 5,84; N 14,43; trouvé %, C 74,48; H 5,80; N 14,57.

(1) Pinner, *Ann. Chem.*, 297, 1898, p. 221.
(2) Engelhard, *J. prakt. Chem.*, 54, 1896, p. 143.
(3) E. Muller et L. Herrdegen, *J. prakt. Chem.*, 102, 1921, p. 1135.
(4) W. J. Van der Burg, *Rec. Trav. Chim.*, 74, 1955, p. 257.
(5) B. Baccar et F. Mathis, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2470.
(6) B. Baccar et J. Barrans, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1340.
(7) F. Mathis, R. Mathis-Noël, A. Chauveau et A. Munoz, *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 1963, p. 111.

(*Laboratoire de Chimie physique II, Faculté des Sciences de Toulouse, Haute-Garonne.*)

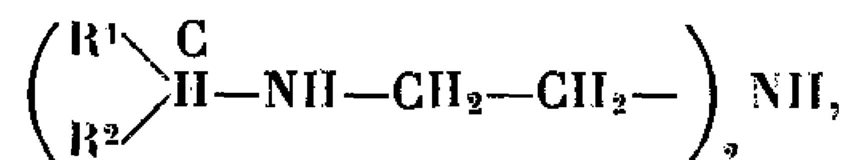
ERRATUM.

—

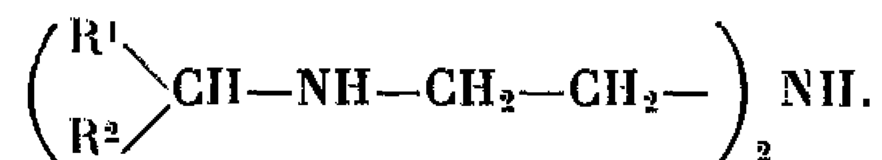
(*Comptes rendus* du 1er juin 1966.)

Note présentée le 23 mai 1966, de MM. *Georges Gelbard* et *Paul Rumpf*, Préparation de dérivés sélectivement N-alkylés de la diéthylènetriamine :

Page 1587, 18e ligne, *au lieu de*



lire



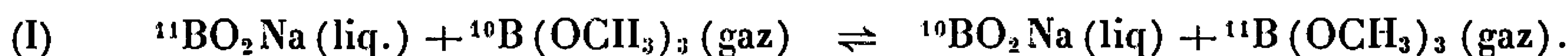


NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul de la constante d'équilibre de la réaction d'échange isotopique entre le borate de méthyle et l'ion borate.* Note de MM. **Pierre Turq** et **Marius Chemla**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant les spectres de vibration de $B(OCH_3)_3$ et de l'ion borate, le facteur de séparation des isotopes ^{10}B et ^{11}B dans la réaction d'échange entre $B(OCH_3)_3$ et l'ion borate a été calculé. Du fait des incertitudes d'attribution des raies, les valeurs extrêmes à 67°C sont respectivement égales à 1,015 et 1,045, la valeur la plus probable étant 1,035, en accord avec les résultats expérimentaux.

Dans un travail récent (1), un effet isotopique a été observé au cours de la réaction d'échange isotopique du bore entre le borate de méthyle et un borate alcalin en solution suivant la réaction



(I) $^{11}BO_2Na\,(liq.) + {}^{10}B(OCH_3)_3\,(gaz) \rightleftharpoons {}^{10}BO_2Na\,(liq) + {}^{11}B(OCH_3)_3\,(gaz).$

Le facteur de séparation élémentaire, mesuré expérimentalement, a été trouvé égal à 1,03, dans le cas de l'échange borate de soude-borate de méthyle, à la température de 67°C.

Cet échange est applicable à la production d'isotopes séparés, en multipliant l'effet élémentaire dans une colonne, par passage à contre-courant de l'ester borique sous forme de vapeur et du borate alcalin en solution. Le facteur de séparation élémentaire α, identique ici à la constante d'équilibre de la réaction (I), peut être calculé directement (2) à l'aide des méthodes de la thermodynamique statistique, en utilisant les vibrations fondamentales des molécules et celles de leurs substituées isotopiques. Dans notre cas, la température est suffisamment basse pour que les molécules soient dans leur état électronique fondamental.

Ce calcul n'est valable en toute rigueur que pour des réactions en phase gazeuse, mais il a été appliqué par Urey au cas des réactions en phase liquide et a donné des résultats coïncidant avec les valeurs expérimentales dans un grand nombre de cas (3).

Nous l'avons appliqué à la réaction (I). Le calcul se simplifie par le fait qu'il n'y a que deux espèces chimiques en présence de leurs substituées isotopiques, en outre, dans chaque molécule, le bore est placé au centre de symétrie. La constante K s'exprime alors par l'expression simplifiée suivante :

$$K = \prod_{i=1}^{m} \frac{\exp\left(-\frac{u_{2i}}{2}\right)[1 - \exp(-u_{1i})]\,u_{2i}}{\exp\left(-\frac{u_{1i}}{2}\right)[1 - \exp(-u_{2i})]\,u_{1i}}.$$

— Les indices 1 et 2 sont relatifs aux deux espèces isotopiques.

— L'indice i, de 1 à m, représente la suite des modes fondamentaux de vibration des deux espèces moléculaires affectés par la substitution isotopique.

Il a été préalablement nécessaire de rassembler ou de calculer les fréquences de vibration des molécules et de leurs substituées isotopiques. La molécule $B(OCH_3)_3$ est constituée par un squelette plan $B(OCH)_3$ les hydrogènes restant étant situés symétriquement de part et d'autre de ce plan (4). On en déduit qu'elle appartient au groupe de symétrie C_3h. Les valeurs expérimentales des nombres d'onde sont rassemblées dans le tableau I, où figurent seulement les vibrations susceptibles d'être affectées par la substitution isotopique; celles-ci sont les vibrations du squelette $B(OC)_3$, appartenant aux représentations A″ et E′. Pour la représentation A″, il existe deux vibrations de ce squelette. L'une est bien connue, aussi bien pour le bore 11 que pour le bore 10. L'autre n'a été déterminée que pour le bore 11 et la valeur qui lui est attribuée est incertaine : 575 ou 933 cm^{-1}, suivant les auteurs. Il a donc été nécessaire de calculer le nombre d'onde correspondant pour le bore 10. La méthode utilisée dans ce cas étant l'application du théorème de Teller et Redlich, la valeur trouvée est alors de 563 ou 913 cm^{-1} selon le cas.

TABLEAU I.

Auteur.	ω(cm^{-1}).	A''_1.	A''_2.	E'_1.	E'_2.	E'_3.	E'_4.
Krishnan (5)............	^{11}B	664	575	1335	1030	524	200
Servoss (4).............	^{11}B	667	–	1363	1030 1032	525	198
	^{10}B	709	–	1385	–	–	–
Barcelo (6).............	^{11}B	667	933	1361 1364 1367	1033	525	198
	^{10}B	711	–	1385 1390 1394	–	525	–

Pour la présentation E′, il existe quatre vibrations doublement dégénérées du squelette $B(OC)_3$, les constantes de force de ces vibrations ont été données par Krishnan (5). Il a donc été possible de calculer les déplacements isotopiques en utilisant la méthode de Wilson, à partir des données de Krishnan (5).

On arrive finalement aux résultats suivants :

$^{10}B(cm^{-1})$...........	1399 ± 10	200	1036 ± 2	527 ± 2
$^{11}B(cm^{-1})$...........	1355	198	1033	525

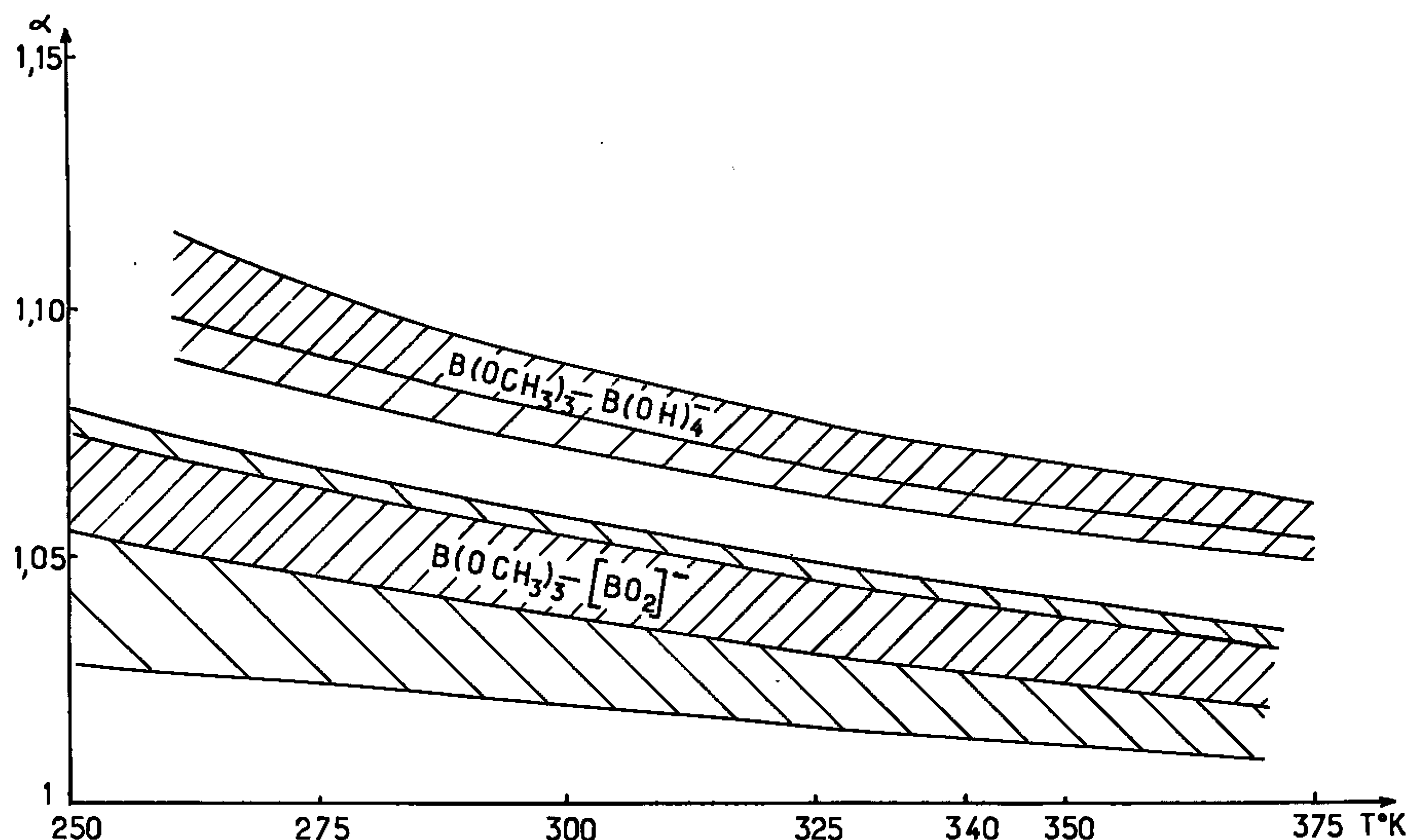
Les incertitudes indiquées pour les nombres d'onde de ^{10}B correspondent aux écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, dans les cas où les déplacements ont été effectivement observés [(4), (6)].

En ce qui concerne la structure du borate alcalin participant à la réaction, la principale espèce devrait être l'ion métaborate $(BO_2)^-$, appartenant au groupe de symétrie $D\infty h$. Cet ion pourrait être partiellement hydraté sous forme de $(BO_2)^-$, $2H_2O$ qui correspondrait à l'anion tétraédrique $B(OH)_4^-$. Nous avons envisagé ces deux cas.

Les deux modes de vibration de $(BO_2)^-$ affectés par la substitution isotopique sont Σ_u^+ et Π_u [7].

	Π_u.	Σ_u^+.
$^{10}B(cm^{-1})$	625	2030
$^{11}B(cm^{-1})$	610	1 970

— Les valeurs données ici pour les nombres d'onde de $^{10}(BO_2)^-$ sont la moyenne des valeurs calculées directement à l'aide du théorème de Teller et Redlich pour $(BO_2)^-$ et des valeurs observées expérimentalement dans le cas des métaborates gazeux.



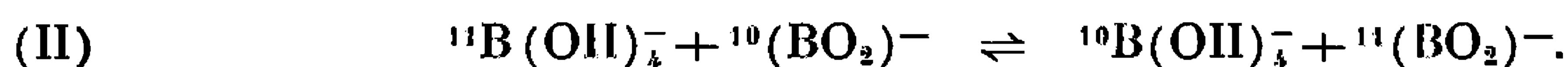
L'ion $B(OH)_4^-$, ayant la symétrie du tétraèdre régulier, appartient au groupe Td. La substitution isotopique n'affectera que les vibrations appartenant à la représentation F_2, qui comprend seulement deux vibrations du squelette $B(O)_4$. On a calculé les nombres d'onde de $^{10}B(OH)_4^-$ dans l'hypothèse des forces de valence et en imposant la condition de vérification du théorème de Teller et Redlich :

$^{10}(Bcm^{-1})$	536	972
$^{11}(Bcm^{-1})$	533	950

Les calculs ont été effectués au moyen d'un ordinateur C. A. B. 500, afin d'étudier l'influence de la température sur le facteur de séparation et les variations de ce facteur avec les différentes valeurs possibles attri-

buées aux déplacements isotopiques. Une première série de calculs a été effectuée en considérant l'échange isotopique entre la molécule $B(OCH_3)_3$ et l'ion $(BO_2)^-$, à différentes températures. Suivant les incertitudes sur les fréquences des diverses vibrations, les résultats se placent dans la zone hachurée située entre les deux courbes des valeurs extrêmes (*figure*). La zone en hachures serrées représente les valeurs les plus probables. Ainsi, à la température de 67°C, les valeurs extrêmes du facteur de séparation sont 1,015 et 1,045, la valeur la plus probable étant 1,035, en bon accord avec le résultat expérimental.

D'autre part, le même calcul a été effectué en envisageant l'échange isotopique entre la molécule $B(OCH_3)_3$ et l'ion $B(OH)_4^-$. Dans ce cas, la constante d'équilibre est le produit de la valeur précédente par la constante de la réaction suivante :



$$\text{(II)} \qquad {}^{11}B(OH)_4^- + {}^{10}(BO_2)^- \rightleftharpoons {}^{10}B(OH)_4^- + {}^{11}(BO_2)^-.$$

Le calcul montre que la constante de l'équilibre (II) est toujours supérieure à 1 et voisine de 1,05. Il s'ensuit que la participation de l'ion $B(OH)_4^-$ à l'échange avec le borate de méthyle devrait conduire à un facteur de séparation plus élevé, compris entre 1,061 et 1,102 à 67°C.

Il en résulte que le calcul de l'effet isotopique à partir des données de la spectroscopie moléculaire conduit à une solution très proche des résultats expérimentaux, à condition d'admettre que l'ion BO_2^- est l'espèce d'ion borate dont la participation à l'échange isotopique avec le borate de méthyle est prépondérante.

(1) C. E. A. Brevet français, 24 juin 1965, inventeurs M. Chemla, G. Dirian et M. Perie.
(2) H. C. Urey et D. Rittenberg, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 137.
(3) H. C. Urey, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 562.
(4) R. R. Servoss et H. M. Clark, *J. Chem. Phys.*, 26, n° 5, 1957, p. 1179.
(5) K. Krishnan, *Proc. Indian. Acad. Sc.*, 54, A, 1961, p. 88-98.
(6) J. R. Barcelo, *Anales de Fisica y Quimica*, 60, B, 1964, p. 763.
(7) A. Buchler et E. P. Marram, *J. Chem. Phys.*, 39, n° 2, 1963, p. 292.

(*Laboratoire de Chimie Isotopique,*
Faculté des Sciences d'Orsay,
Orsay, Essonne.)

PHOTOCHIMIE. — *Formation d'atomes d'hydrogène ou de deutérium « chauds » par photolyse de la vapeur d'eau ordinaire ou deutérée.* Note (*) de

M. MAURICE COTTIN, Mmes CATHERINE VERMEIL et JEANNINE MASANET, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons deux types d'expériences d'interception des atomes d'hydrogène formés lors de la photolyse de la vapeur d'eau par trois rayonnements d'énergies différentes; les résultats sont interprétés par la formation, dans l'acte primaire, d'atomes d'hydrogène d'énergies cinétiques variables avec l'énergie des photons incidents.

Les radiations de 1236, 1470 et 1850 Å décomposent, au moins en partie, la vapeur d'eau (H_2O ou D_2O) selon la réaction suivante :



(1) $$H_2O\,(\text{ou}\ D_2O) + h\nu \rightarrow H\,(\text{ou}\ D)\,(^2S) + OH\,(\text{ou}\ OD)\,(X^2\Pi).$$

La cinétique d'interception de ces atomes (H ou D) a été étudiée par l'addition à la vapeur d'eau de quantités variables d'hydrogène (D_2 ou H_2) ou d'oxygène. Les techniques expérimentales ont été décrites précédemment ([1]).

A. IRRADIATIONS DE MÉLANGES $H_2O + D_2$ OU $D_2O + H_2$. — L'analyse isotopique de l'hydrogène après l'irradiation permet de connaître d'une part la fraction d'atomes H ou D ayant réagi avec l'intercepteur selon l'une ou l'autre des réactions suivantes :



(2_H) $$H + D_2 \rightarrow HD + D,$$



(2_D) $$D + H_2 \rightarrow HD + H$$

et, d'autre part, la fraction n'ayant pas réagi qui s'est dimérisée aux parois ou par chocs triples. Tant que les concentrations d'intercepteurs ne sont pas trop faibles, les rapports $[H_2]/[HD]$ ou $[D_2]/[HD]$ sont des fonction linéaires de $1/[D_2]$ ou de $1/[H_2]$. *Les pentes des droites représentant ces fonctions dépendent à la fois du système isotopique considéré et de l'énergie des photons.* Elles sont indépendantes de l'intensité de la source ou du temps d'irradiation. Si l'on appelle K_H et K_D les constantes de vitesse de l'ensemble des réactions susceptibles de former H_2 ou D_2, k_H et k_D les constantes de vitesse des réactions (2), ces pentes sont, en première approximation, proportionnelles aux rapports K/k. Leurs valeurs expérimentales sont portées dans le tableau [$p(H_2O) = 17$ mm de mercure; $p(D_2O) = 15$ mm de mercure; cellules d'irradiation cylindriques de 350 cm^3].

Rayonnement utilisé { λ (Å)	1236	1470	1850
Rayonnement utilisé { E ($kcal.mole^{-1}$)	230	194	154
Système $H_2O + D_2$, $\frac{K_H}{k_{H+D_2}} \times 10^{-16}$ $mol.cm^{-3}$	25	15	9
Système $D_2O + H_2$, $\frac{K_D}{k_{D+H_2}} \times 10^{-16}$ $mol.cm^{-3}$	13	4,5	1,8
Rapport isotopique, $\frac{k_{H+H_2}}{k_{H+D_2}} \frac{K_H}{K_D}$	1,9	3,3	5
Énergies cinétiques maximales des atomes H, compte non tenu de $E_{rot+vib}$ de OH ($kcal.mole^{-1}$)	106	72	34,5

Les variations systématiques observées doivent être attribuées aux variations des constantes de vitesse des diverses réactions auxquelles participent les atomes H ou D, comme si la température des réactions avait varié ([2]) : on doit donc conclure que ces atomes sont formés avec des énergies cinétiques non négligeables et croissantes avec l'énergie des photons. Les limites supérieures de ces énergies ont été portées sur le tableau à titre indicatif : il faudrait pouvoir leur soustraire les énergies de vibration et de rotation des radicaux OH ou OD.

Par extrapolation graphique des droites représentant les fonctions $[H_2]/[HD]$, on peut évaluer la fraction d'hydrogène moléculaire directement produit par photolyse selon la réaction



$$(3)\qquad H_2O\,(\text{ou } D_2O) + h\nu \rightarrow H_2\,(\text{ou } D_2) + O.$$

Seul le rayonnement de 1236 Å *est suffisamment énergique pour promouvoir cette photoréaction. Aucun effet isotopique n'a été observé sur les probabilités relatives des réactions* (1) *et* (3).

Nous nous bornerons à rapprocher ces résultats de ceux obtenus par photolyse de HI ([3]), de HBr ([4]) et de ceux concernant les réactions des atomes de tritium formés par réactions nucléaires ([5]). Dans tous ces cas, l'effet isotopique observé est inférieur à la valeur, voisine de 6 ou de 10, du rapport des constantes de vitesse des réactions (2_D) et (2_H) lorsque les atomes sont en équilibre thermique avec le milieu environnant à 300°K [([2]), ([6])].

B. Interception par l'oxygène. — Dans tout le domaine d'énergie utilisé dans ces expériences, l'hydrogène n'absorbe pas la lumière; par contre, il n'existe pas de rayonnement lumineux absorbé par l'eau pour lequel l'oxygène soit complètement transparent. Pour éviter une trop grande absorption par O_2 et compte tenu des valeurs relatives des coefficients d'extinction des deux substances, nous avons limité cette étude aux rayonnements de 1236 et de 1850 Å. Par addition d'oxygène, les rendements en H_2 sont diminués par suite de la réaction



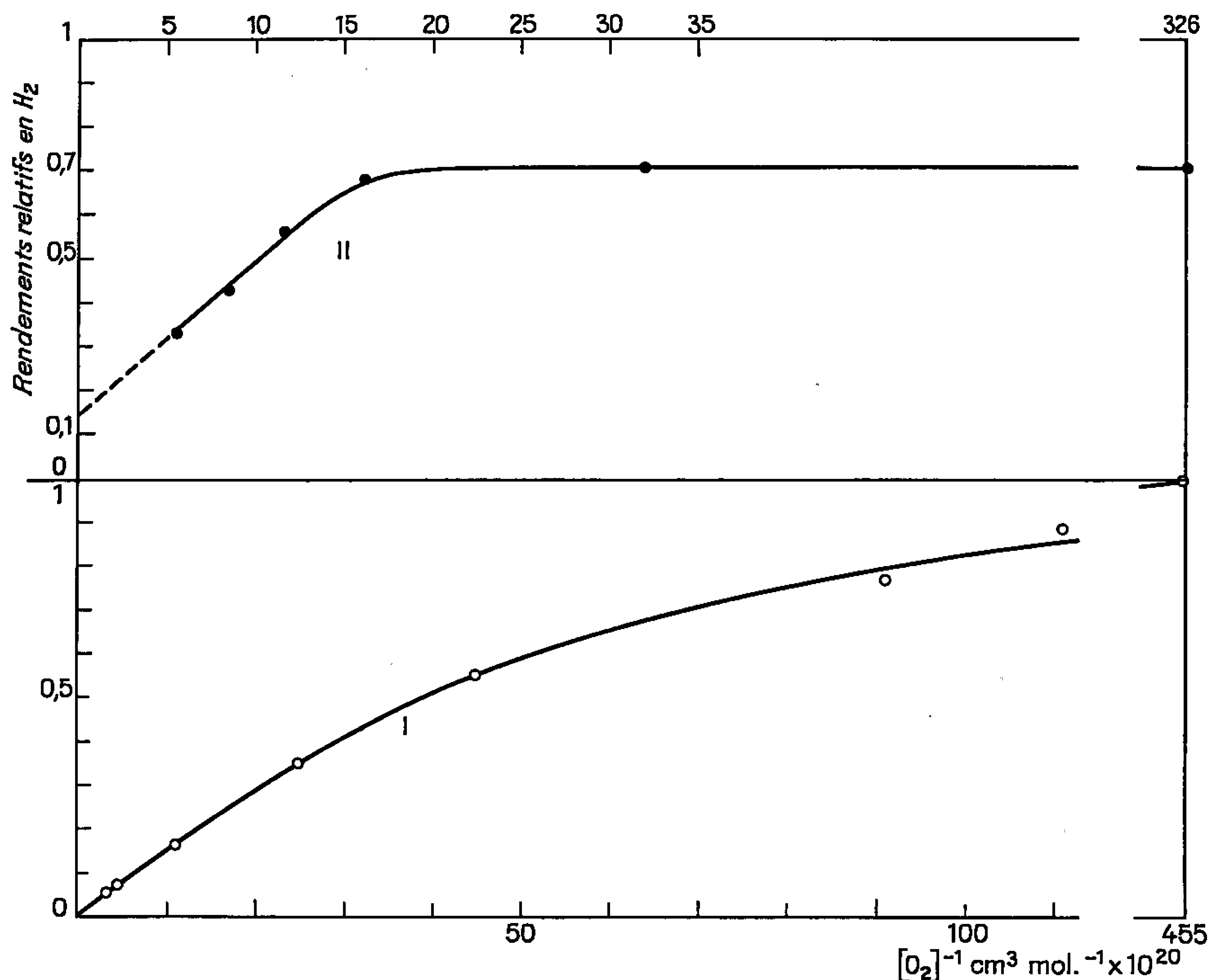
$$(4)\qquad H + O_2 \rightarrow HO_2.$$

Pour tenir compte des inévitables variations d'intensité de la lampe, le rendement en hydrogène de l'eau pure (exempte d'O_2) était mesuré avant et après la photolyse des mélanges et pris comme référence. Les doses de rayonnement ont été les plus faibles possible pour éviter la disparition de l'hydrogène par la réaction



$$(5)\qquad H_2 + OH \rightarrow H_2O + H.$$

Il apparaît sur la figure qu'il faut 4,7 *fois plus d'oxygène pour réduire de moitié les quantités d'hydrogène formées par photolyse de l'eau à* 1236 Å, *compte tenu de l'hydrogène « moléculaire », qu'il n'en faut dans le cas du rayonnement de* 1850 Å.



Diminution des rendements en hydrogène par addition d'oxygène lors de la photolyse de la vapeur d'eau par le rayonnement de 1850 Å (courbe I, échelle inférieure, $[H_2O] = 5{,}4.10^{17}$ mol.cm^{-3}) et par celui de 1236 Å (courbe II, échelle supérieure, $[H_2O] = 6{,}2.10^{17}$ mol.cm^{-3}). Dose moyenne d'irradiation, 5.10^{17} quanta; $t^o = 20^oC$. Les quantités d'hydrogène formées par irradiation d'eau exempte d'oxygène dans des conditions identiques ont été prises comme unité.

La réaction (4), dont l'énergie d'activation est insignifiante, serait par conséquent d'autant plus rapide que les atomes H ont moins d'énergie cinétique, O_2 pouvant jouer à la fois le rôle de modérateur et de troisième corps. A l'appui de cette interprétation, nous rappellerons que des faibles quantités d'oxygène sont couramment utilisées pour intercepter, dans les mélanges gazeux, les atomes de tritium thermalisés [5].

A 1236 Å, il subsiste une quantité résiduelle d'hydrogène non interceptable par l'oxygène, correspondant exactement à la quantité non interceptable par D_2 ou H_2, en accord avec l'existence, à cette longueur d'onde, d'une photodécomposition de l'eau en H_2 (ou D_2) et O. Pour de faibles quantités d'O_2, la courbe d'interception tend vers un palier différent de la valeur théorique de 1 atteinte à 1850 Å. Nous ne discuterons pas ici cet aspect des résultats qui concerne plus particulièrement le mécanisme de la photolyse de la vapeur d'eau dont l'étude est poursuivie par ailleurs.

Des expériences similaires ont été faites en présence d'argon ou d'hélium; les rendements en hydrogène sont bien diminués par la présence de gaz inertes, mais les résultats sont peu reproductibles et d'interprétation délicate; ils ne sont pas en contradiction avec notre conclusion.

(*) Séance du 5 septembre 1966.

(1) M. Cottin, J. Masanet et C. Vermeil, *J. Chim. phys.*, 63, 1966, p. 959.

(2) W. R. Schulz et D. J. Le Roy, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2480; *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3869; avec B. A. Ridley, *Ibid.*, 44, 1966, p. 3344; I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1359.

(3) H. A. Schwarz, R. R. Williams Jr et W. H. Hamill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6007; R. J. Carter, W. H. Hamill et R. R. Williams Jr, *Ibid.*, 77, 1955, p. 6457; R. M. Martin et J. E. Willard, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2999.

(4) R. M. Martin et J. E. Willard, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3007.

(5) R. Wolfgang, *The hot alom chemistry of gaz phase systems*, Progress in Reaction Kinetics, G. Porter édit., vol. 3, Pergamon, 1965; E. S. Filatov, *Uspekhi Khim.*, 34, 1965, p. 1607.

(6) M. Van Meersche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 60, 1951, p. 99; G. Boato, G. Careri, A. Cimino, E. Molinari et G. G. Volpi, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 783.

(*Institut du Radium et Laboratoire de Chimie physique,*
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence d'une précipitation très fine dans un acier inoxydable austénitique au cuivre.* Note de MM. **Émile Pernoux** et **Bernard Bouvy**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Apparition, au cours du revenu d'un acier inoxydable austénitique au cuivre, d'une précipitation cohérente très fine, qui, lorsque le vieillissement se prolonge, exerce des contraintes dans la matrice et ainsi contribue à l'amélioration des caractéristiques mécaniques de l'alliage.

Si le cuivre était considéré jusqu'à ces derniers temps comme élément d'alliage pour les aciers inoxydables, c'était surtout pour améliorer la résistance à la corrosion dans certains réactifs [1]. Actuellement le cuivre est utilisé dans quelques aciers en vue de l'augmentation de leurs caractéristiques mécaniques.

Le but que nous poursuivons actuellement est de déterminer le mode d'action du cuivre. Notre étude a porté sur un acier inoxydable austé-



Fig. 1. — Acier revenu 3 h à 750°C.

nitique élaboré aux Aciéries d'Ugine, et qui possède une bonne résistance au fluage à l'état hypertrempé, jusqu'à 750°C. Sa composition est définie par les pourcentages suivants :

C.	Si.	Mn.	Ni.	Cr.	Mo.	Cu.	Ti.	Nb.	S.	P.
0,104	0,400	1,62	14,3	16,4	2,44	3,04	0,185	0,402	0,05	0,014

Il est à noter que cet acier ne présente pas de caractéristiques aussi bonnes en l'absence de cuivre.

Le traitement industriel consiste en une hypertrempe à l'air après un maintien de 10 mn à 1100°C.

Dans ces conditions l'alliage est en phase purement austénitique. L'examen de celle-ci ne révèle rien de particulier, si ce n'est la présence de quelques précipités de carbures de chrome (du type $M_{23}C_6$) non dissous.

Les échantillons ainsi obtenus sont maintenus à une température de 750°C pendant des temps variables. Après polissage et amincissement électrolytique, des lames minces sont observées à l'aide d'un microscope électronique O. P. L. utilisé sous une tension d'accélération de 100 kV.

Nous constatons au passage la précipitation des carbures de chrome (du type $M_{23}C_6$). Ces derniers se forment dans des conditions aujourd'hui bien connues [(2), (3)] et sur lesquelles nous ne reviendrons pas. Il ne



Fig. 2. — Acier revenu 10 h à 750°C.

semble pas qu'il y ait interaction entre cette précipitation et le phénomène particulier qui fait l'objet de ce travail.

Au bout d'un temps de revenu assez court (1 à 3 h) nous avons en effet mis en évidence la formation de précipités très fins.

La micrographie 1 révèle la présence de points blancs ou noirs suivant leur position dans les franges de Bragg; ces points ont un diamètre voisin de 100 Å. D'après les conditions de contraste observées, et en se référant aux travaux de Ashby et Brown [(4), (5)] nous pouvons en déduire que nous sommes en présence d'un précipité cohérent avec la matrice et qui ne crée pas de contrainte sur celle-ci.

Pour un temps de revenu plus long (10 à 30 h) le diamètre des précipités est plus grand, et sur la micrographie 2 il atteint 150 à 200 Å, mais le contraste caractéristique lié aux déformations du réseau de la matrice n'apparaît toujours pas.

Par contre, si l'on augmente le temps du revenu, ce contraste apparaît très nettement. On distingue bien cette fois sur les micrographies 3 et 4 deux

taches sombres généralement dissymétriques séparées par une ligne de « non-contraste ». Toujours d'après Ashby et Brown, nous sommes en présence d'un précipité cohérent qui exerce un champ de contraintes sur la matrice. On remarque aussi sur les photos 3 et 4 la présence de nombreux points blancs. Leur origine est encore incertaine mais nous pensons à l'hypothèse suivante : il s'agirait de précipités du même type qui, lors du polissage électrolytique, auraient été dissous plus vite que la matrice, ce qui expliquerait que ces taches blanches ne présentent pas toutes le

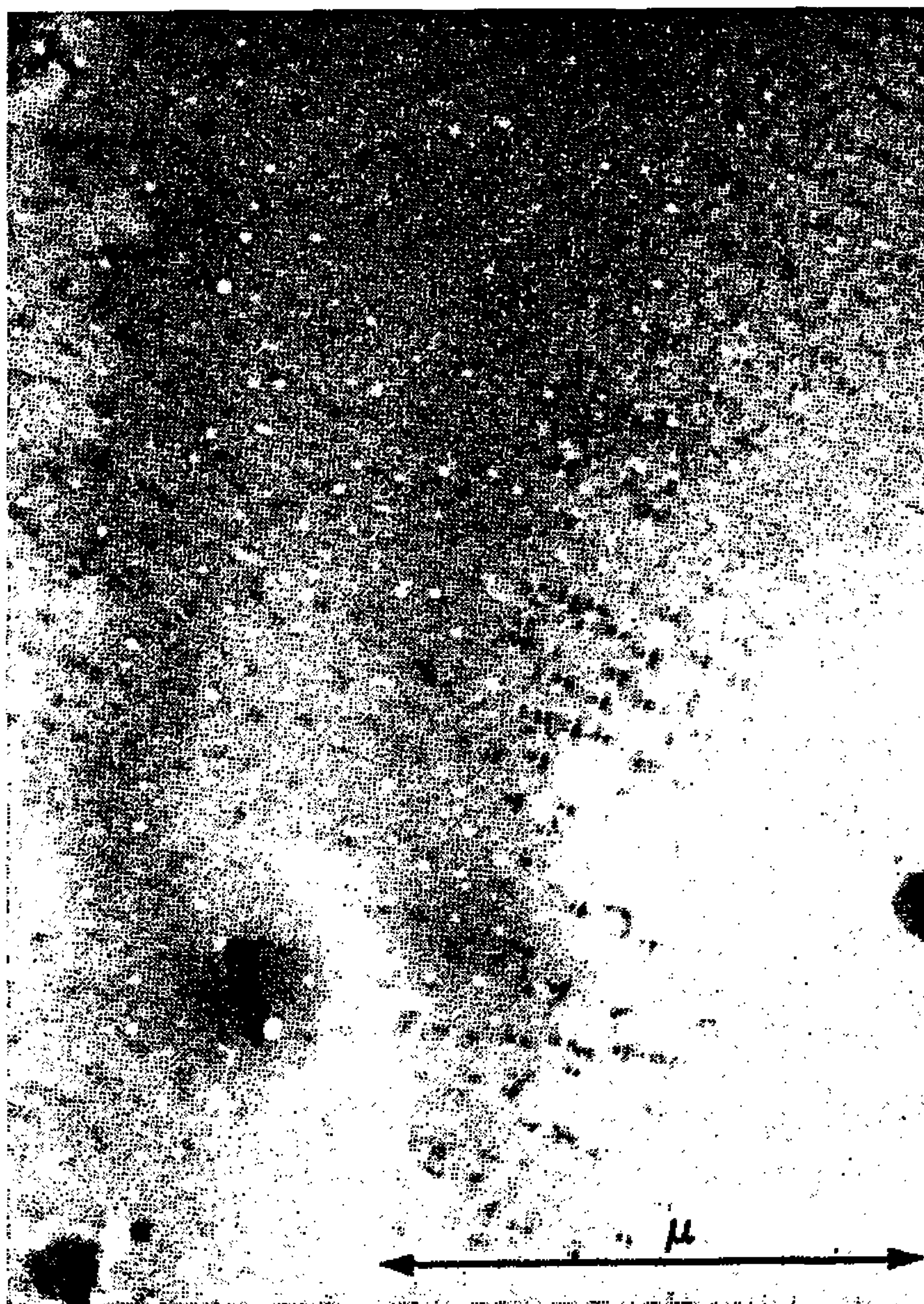


Fig. 3.

Fig. 3 et 4. — Acier revenu 100 h à 750°C.

même contraste. Ceci ne serait pas visible sur les micrographies 1 et 2 en raison de la très petite dimension des précipités pour un revenu de 3 h.

Il est évident que cette précipitation est la cause principale de la bonne tenue au fluage de cet acier : le champ de contrainte exercé par chaque précipité provoque un écrouissage local qui contribue au durcissement de l'alliage.

A cause de la faible dimension des particules observées, il est assez délicat de déterminer avec précision la nature exacte de cette précipitation. On sait qu'elle est provoquée par le cuivre ajouté, et que d'autre part les précipités sont cohérents avec la matrice. Celle-ci est cubique à faces centrées avec $a = 3{,}48$ Å. Il faut donc trouver une phase insoluble dans l'austénite qui possède une maille très voisine.

Le cuivre lui-même semble satisfaire à cette condition : en effet, il a la même structure avec $a = 3{,}51$ Å. De plus, Hornbogen ([6]) a signalé la présence de précipités de cuivre dans des alliages fer-cuivre. Nous essayons de trouver actuellement une méthode qui, compte tenu de la faible dimension des précipités et du peu de cuivre (3 %) contenu dans l'acier, nous permette de vérifier cette hypothèse.



Fig. 4.

En résumé nous avons mis en évidence dans un acier inoxydable austénitique au cuivre la formation d'un précipité cohérent avec la matrice qui, au cours du vieillissement de cet alliage, augmente de volume et exerce alors des contraintes sur la matrice. Il en résulte une amélioration des caractéristiques mécaniques de l'acier. L'hypothèse que nous envisageons actuellement est que ce précipité soit formé par le cuivre contenu dans l'alliage.

([1]) Colombier et Hochmann, *Aciers inoxydables réfractaires*, Dunod, Paris.
([2]) J. Desverchère, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1965.
([3]) MM. Lewis et B. Hattersley, *Acta Metallurgica*, 13, 1965, p. 1159-1168.
([4]) M. F. Ashby et L. M. Brown, *Phil. Mag.*, 8, nº 2, 1963, p. 1083.
([5]) *Ibid.*, p. 1649.
([6]) Hornbogen, *Acta Metallurgica*, 10, 1962, p. 525.

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon, Service de Microscopie électronique, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

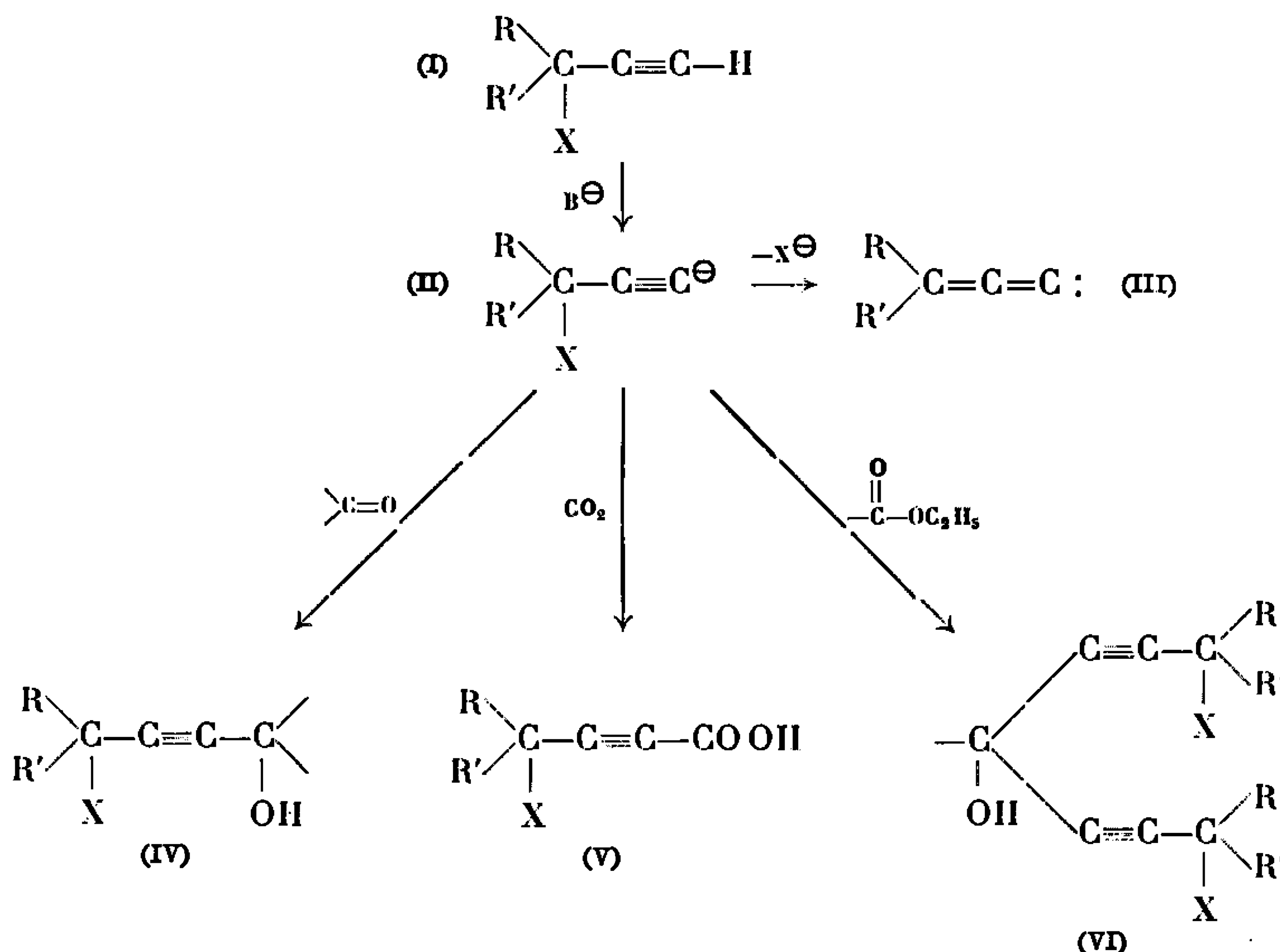
CHIMIE ORGANIQUE. — *Lithiens d'halogénures propargyliques comme agents nucléophiles.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Battioni** et **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Georges Champetier.

Le méthyl-lithium, à basse température, transforme les halogénures propargyliques aliphatiques en acétylures correspondants.
L'organométallique formé se prête aux condensations nucléophiles habituelles sur les dérivés carbonylés.

Plusieurs auteurs, en particulier Hartzler [(1), (2), (3)], ont montré que l'action d'une base forte sur certains dérivés progargyliques (halogénures, esters), conduit à la formation de carbènes (III).

La réaction débute par la formation de l'acétylure intermédiaire (II). La transformation de ce dernier en carbène ne paraît se faire qu'à partir d'une certaine température.

Il est possible, à basse température, d'arrêter la réaction au stade de l'acétylure (II), et de l'utiliser comme un organométallique.



Le présent travail concerne les halogénures propargyliques aliphatiques.

Le méthyl-lithium est versé rapidement sur l'halogénure (I) dans l'éther en respectant les conditions de température ci-dessous :

	Chlorures.			Bromure.
Halogénures.....	Primaire.	Secondaire.	Tertiaire.	Primaire.
Température maximale (°C).......	—20	—30	—50	—30

Après addition du dérivé carbonylé, la réaction est terminée en 30 mn à 2 h à froid. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Dérivés carbonylés.	Halogénures R.	R'.	X.	Produits formés. Type.	Rdt (%).	Constantes (°C).	
H—CH=O.........	H	H	Cl	IV	75	$É_4$	79
H—CH=O.........	H	H	Br	IV	29	$É_{18}$	151
Ph—CH=O........	H	H	Cl	IV	80	$É_{0,02}$	98
CH_3—CO—CH_3.....	CH_3	H	Cl	IV	51	$É_1$	47
CH_3—CO—CH_3.....	CH_3	CH_3	Cl	IV	27	$É_{0,5}$	40-42
CH_3—CO—CH_3.....	H	H	Br	IV	50	$É_{18}$	120
=O........	H	H	Cl	IV	72	F	41,5
=O........	CH_3	H	Cl	IV	55	F	43
=O........	CH_3	CH_3	Cl	IV	40	F	56
=O........	H	H	Br	IV	31,5	F	38
=O (*)......	H	H	Cl	IV	52	$É_3$	112-114
=O (*)......	CH_3	CH_3	Cl	IV	17	$É_1$	87
CO_2................	H	H	Cl	V	84,5	$É_3$	110
CO_2................	CH_3	H	Cl	V	25	$É_{0,5}$	90
H—$COOC_2H_5$.......	H	H	Cl	VI	38,5	$É_{0,5}$	124-126
CH_3—$COOC_2H_5$.....	H	H	Cl	VI	72,5	$É_{0,02}$	95-97

(*) Formation des deux isomères géométriques en proportions sensiblement égales.

Colonge et coll. (4) ont déjà constaté en 1954 que le chlorure de propargyle peut réagir avec les cétones sodées comme un acétylénique vrai pour donner les alcools chlorés du type (IV). Il est logique d'admettre que cette réaction relève d'une *trans*-métallation en faveur de l'acétylénique (5).

Les alcools halogénés du type (IV) et l'acide chloré du type (V) sont intéressants en synthese par les possibilités de substitution nucléophile sur l'halogène propargylique. Ainsi d'autres auteurs ont employé des méthodes différentes pour préparer l'acide chlorotétrolique (6) et le chlorobutynol, largement utilisés en synthèse [(7) à (11)].

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) H. D. HARTZLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2024; Ibid., 83, 1961, p. 4990.
(2) G. H. HENNION et A. P. BOISELLE, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2677.

([3]) V. J. SHINER Jr et J. W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2402.
([4]) J. COLONGE et R. GÉLIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 981.
([5]) J.-L. DUMONT, *Thèse*, Paris, 1966.
([6]) M. OLOMUCKI, *Thèse*, Paris, 1960.
([7]) A. W. JOHNSON, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1015.
([8]) M. M. FRASER et R. A. RAPHAËL, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 226.
([9]) G. DUPONT, R. DULOU et G. LEFÈVRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 816.
([10]) W. J. BAILEY et E. FUJIVARA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 165.
([11]) J. COLONGE et G. POILANE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 502.

(Laboratoire de Recherche de Chimie organique,
E.N.S.C.P., 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Système de documentation et d'automatisation des recherches de corrélations (DARC). Principes généraux.* Note (*) de MM. **Jacques Émile Dubois**, **Daniel Laurent** et **Henri Viellard**, présentée par M. Jean Wyart.

Le système DARC repose sur des descriptions numériques de la structure et des propriétés d'une entité chimique selon un code topologique obtenu en observant la création de cette entité à partir d'un foyer suivant un principe de génération par substitutions progressives.

Ce principe conduit à deux types de représentations complémentaires, l'un auquel appartient la description structurale polymatricielle (DSP) adaptée aux traitements mathématiques complexes et l'autre dont découlent un descripteur (DEL) et un « nom DARC » dérivés à l'aide de la propagation d'un environnement limité E_L utilisés comme moyen d'expression et de classement.

La complexité et la variété des problèmes abordés par les chimistes ont montré depuis longtemps les insuffisances de la nomenclature systématique. Malgré d'importants travaux de perfectionnement [1] et l'apparition de différents systèmes [[2], [3], [4]] les progrès enregistrés ne sont pas satisfaisants. Les propriétés exigées d'un système idéal paraissent en effet relativement exclusives. Si des solutions sont proposées pour l'indexation et la recherche documentaire, par contre la classification systématique et donc l'établissement aisé de corrélations « propriétés-structures » restent encore dans le domaine des recherches de base, sinon des projets [5].

La mise en œuvre récente de moyens importants et systématiques dans ce domaine [6] nous incite à exposer les bases d'un système de « Documentation et d'automatisation des recherches de corrélations » (DARC) que nous élaborons depuis quelques années.

Dans la présente Note, nous aborderons l'exposé des principes généraux de ce système avant d'examiner, par la suite, ses caractéristiques et de discuter les choix adoptés au cours d'une progression des cas simples aux exemples plus complexes. Ces choix non évalués à l'aide d'un ordinateur sur de grandes populations de composés ont été faits à partir de critères de pure logique (ceci impliquera dans l'avenir certains travaux d'évaluation avant que les propositions suggérées soient retenues).

Dans son ensemble, le système DARC se caractérise par :

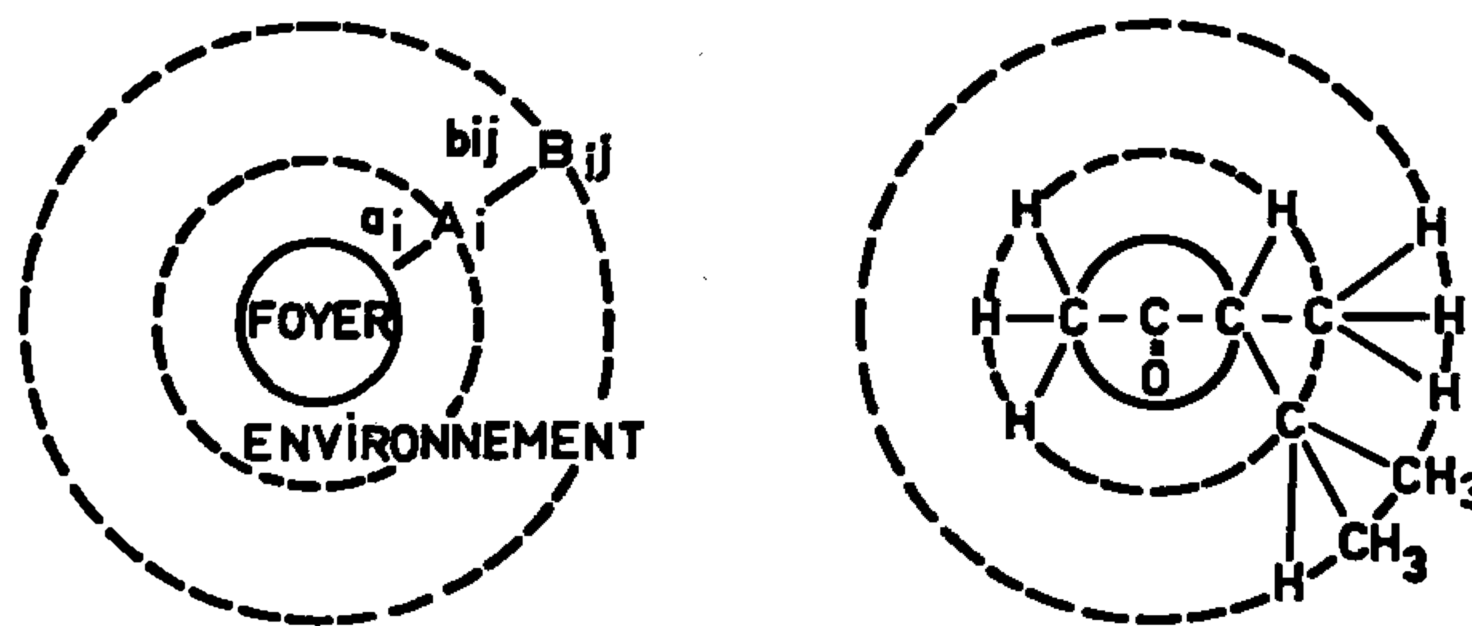
1° *Une description de structure* (D_S) fournissant l'analyse structurale des composés selon un code topologique reposant sur la notion de *construction progressive et ordonnée d'une entité par substitutions successives à partir d'un foyer* (principe de génération des structures).

2° *Une description des propriétés* (D_P) établie pour chaque propriété en suivant le même code topologique que pour (D_S).

3° *La description structurale polymatricielle* (DSP) obtenue par le couplage des transcriptions de D_S et de D_P sous forme de matrices représentatives chacune d'une caractéristique. Cette méthode de représentation intégrale des entités est particulièrement adaptée aux calculs.

4° L'attribution d'une identité ou « *formule numérique* » aux entités dont D_S caractérise la topographie. Cette formule numérique basée sur le principe de propagation d'un environnement limité E_L reflète clairement l'organisation du voisinage de chaque atome, on l'appellera soit DEL (descripteur par environnement limité), soit descripteur E_L.

5° La transcription de la « formule numérique » sous forme d'un nom codé (nom DARC) obtenu à partir d'une *hiérarchie* organisée, elle-même dérivée logiquement du principe de génération des structures par substitution progressive.



La figure illustre la description topologique à laquelle conduit naturellement la génération de l'environnement, les positions et les liaisons étant respectivement repérées par des lettres majuscules et minuscules indicées.

Ainsi défini, le système DARC offrira les possibilités suivantes :

1° Utilisation au niveau de la documentation et du langage, soit du « nom DARC », soit du « descripteur E_L » ou DEL.

2° Classification des entités chimiques par une hiérarchisation simple fondée sur le code topologique.

3° Établissement de programmes de recherches de corrélations « propriété-structure » rendu simple par la souplesse exceptionnelle de la description DSP des structures ou d'éléments de structures choisis par programme.

4° Une approche des problèmes d'interaction facilitée par le choix du descripteur E_L.

Principe de génération de structure. — Alors que les systèmes de notation proposés jusqu'ici tendent à décrire les molécules individuellement par une fragmentation analytique, *nous proposons de définir une structure en suivant sa construction par des étapes logiques et non équivoques, les entités intermédiaires générées au cours de ce processus appartenant toutes à la même famille.*

Pour répondre à cette exigence, nous examinons les molécules à partir d'un site actif, le foyer (FO) dont l'environnement est construit par substitutions progressives.

PRINCIPE DE SUBSTITUTION PROGRESSIVE. — *Prenant pour composé de référence* (REF) *celui dont le foyer n'est entouré que d'atomes d'hydrogène, les composés d'une série sont construits par des séquences de substitution ayant le foyer pour origine.*

PRINCIPES DES MÉTHODES DE DESCRIPTION. — A. *Description structurale polymatricielle* DSP. — Les descriptions topologiques de structures D_S et de propriété D_P conduisent à localiser les informations sur les positions (nœuds) et sur les liaisons (intervalles).

La description polymatricielle consiste à décrire les n caractères des positions et les m caractères des liaisons par un ensembles de $n + m$ *matrices* calquées respectivement sur les matrices canevas nodales et d'intervalles.

Matrice canevas nodale.	Matrice canevas d'intervalle.
$A_1 B_{11} B_{12} B_{13} \ldots,$	$a_1 b_{11} b_{12} b_{13} c_{111} \ldots.$
$A_i B_{i1} B_{i2} B_{i3} \ldots.$	$a_i b_{i1} b_{i2} b_{i3} c_{i11} \ldots.$

Dans le cas général, la description de structure D_S sera obtenue en présentant plusieurs matrices indiquant l'*existence* (EX) de la substitution, la *nature des atomes substituants* (NA) *et le type des liaisons* (BO).

Si cette description est bien adaptée aux opérations de calcul et de transformations, il est nécessaire de disposer d'un descripteur pour la documentation et d'un nom plus concis pour le langage.

Descripteur E_L *et nom* DARC. — La description structurale polymatricielle a été obtenue en construisant les structures par des substitutions progressant atome par atome, c'est-à-dire par la propagation d'un environnement limité aux voisins immédiats E_A. En suivant le même principe de génération, nous proposons un *descripteur* E_L (DEL), issu de la propagation d'un environnement limité en une position L. La dimension de E_L a été fixée pour permettre, d'une part le passage automatique biunivoque de la DSP au DEL et, d'autre part, mettre en évidence les interactions entre voisins [7]. Il est apparu qu'un descripteur par propagation d'un environnement limité en B (DEL_B) répondait à ces conditions.

De plus, grâce à une codification logique des éléments E_B, ordonnés selon une *hiérarchie* dérivée du principe de génération, chaque composé est décrit par un « nom DARC » uniligne.

La représentation idéale des structures vise à l'établissement d'une écriture unique et concise utilisable pour la documentation et les travaux de corrélation. Palliant aux incompatibilités partielles de telles exigences,

le système DARC propose : l'emploi d'une description DSP utilisée comme métalangage, d'un descripteur E_L(DEL) ainsi que d'un nom DARC adapté à la documentation.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) *Rules for I.U.P.A.C. notation for organic compounds*, Longmans, Londres, 1961.
(2) G. M. Dyson, *Inform. Storage and Retr.*, 1, 1963, p. 69.
(3) H. L. Morgan, *J. Chem. Doc.*, 5, 1965, p. 107.
(4) M. L. Huber, *J. Chem. Doc.*, 5, 1965, p. 4.
(5) D. P. Leiter, H. L. Morgan et R. E. Stobaugh, *J. Chem. Doc.*, 5, 1965, p. 238.
(6) Anonyme, *Chem. Eng. New.*, 43, 1965, p. 23.
(7) J. E. Dubois, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1058; P. Maroni et J. E. Dubois, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 402.

(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris,* 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des degrés d'hydratation du sulfate de gallium par thermogravimétrie et microanalyse thermique différentielle associées sous pression de vapeur d'eau constante.* Note (*) de MM. **André Roux** et **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

La représentation du domaine d'existence stable ou métastable des différents hydrates du sulfate de gallium dans le diagramme P. T. fait apparaître certaines analogies avec le sulfate d'aluminium. Toutefois, on observe une beaucoup plus grande facilité de réhydratation du sulfate de gallium.

A la suite de nos recherches sur les différentes phases hydratées des sulfates d'aluminium et de chrome [(1), (2), (3)], nous avons entrepris une étude comparative des états d'hydratation du sulfate de gallium. Comme c'était déjà le cas pour le sulfate d'aluminium, l'hydrate en $18\,H_2O$ du sulfate de gallium est généralement donné comme la phase stable à la température ambiante (4). Peu d'études ont été consacrées à cette question. Si l'on se réfère aux travaux de Turco et Salsilli (5) on obtiendrait, à partir de l'hydrate en $18\,H_2O$, les hydrates en 16, 15 et $7\,H_2O$.

Nous avons utilisé les mêmes méthodes que dans le cas du sulfate d'aluminium : l'analyse thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau constante associée à la microanalyse thermique différentielle et à la diffractographie des rayons X (6). Mais nous avons réalisé un perfectionnement important dans notre technique en incorporant le dispositif de microanalyse thermique différentielle dans l'enceinte même de la balance au voisinage immédiat de la nacelle porte-échantillon (*fig.* 1). Afin d'assurer l'égalisation de la température de l'échantillon soumis à la pesée et de l'échantillon soumis à l'analyse thermique différentielle, un tube d'argent ou de cuivre (1) d'une dizaine de centimètres de longueur est placé à l'intérieur du tube laboratoire au niveau de la nacelle (2) et des coupelles soudées aux thermocouples d'analyse thermique différentielle (3). Des diaphragmes [(4), (5)] s'adaptent à la partie supérieure et à la partie inférieure du tube métallique afin de constituer avec lui une enceinte conductrice isotherme renfermant la nacelle et les soudures des couples. Nous avons réalisé ce montage dans le tube laboratoire (6) d'une balance à hélice de quartz à enregistrement graphique de Barret (7) spécialement aménagée pour la manipulation de la vapeur d'eau sans condensation jusqu'à 700 torr (8). Le dispositif d'analyse thermique proprement dit dérive du système conçu par C. Mazières (9).

L'écart de température entre les échantillons dans la nacelle et dans les coupelles d'analyse thermique différentielle est certainement inférieur

à 0,5°C en toute circonstance. En montée comme en descente linéaires de température, les deux échantillons soumis en même temps à la même pression de vapeur d'eau et à la même température réagissent simultanément.

Cet appareillage permet d'établir les diagrammes P. T. définissant les domaines d'existence des phases comme nous l'avons déjà préconisé [2], dans des conditions particulièrement bonnes, car aucun décalage n'apparaît entre les courbes d'analyse thermique différentielle et les courbes de thermogravimétrie. Comme un dispositif d'analyse thermique différentielle est également incorporé à notre enceinte chauffante pour la diffraction des rayons X, nous disposons de points de repère absolument sûrs pour relier entre elles les données expérimentales concernant chacune des phases hydratées ou anhydres.

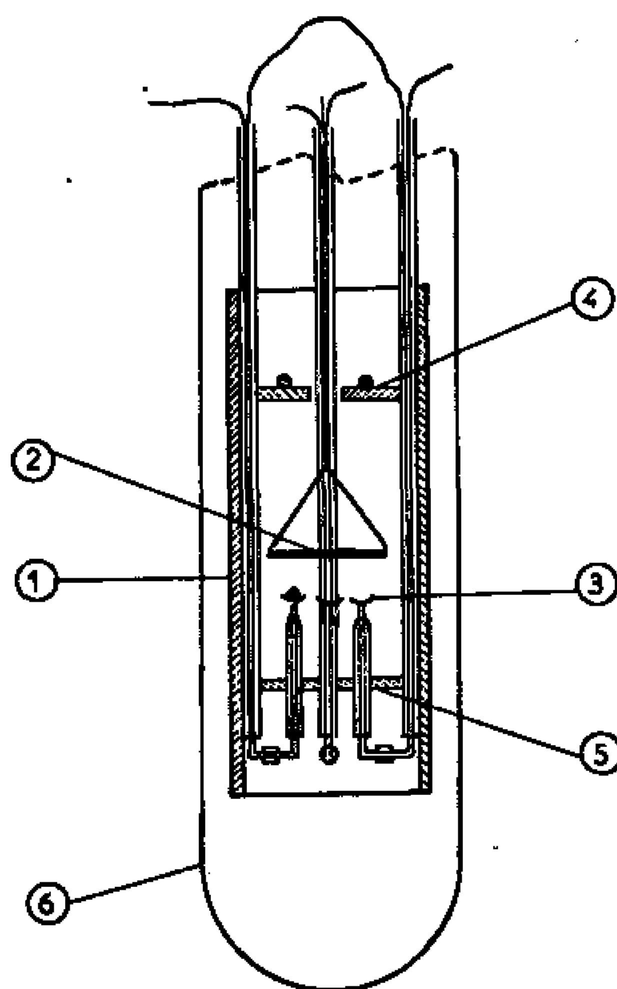


Fig. 1.

Les résultats expérimentaux ont été rassemblés dans le diagramme P. T. de la figure 2. Les courbes A, B, C, D sont le lieu des points caractérisant un changement de pente en fin de palier sur les thermogrammes à différentes pressions en montée linéaire de température. Ces points coïncident avec ceux qui marquent l'amorce des pics successifs en analyse thermique différentielle associée. Les courbes ainsi construites constituent les limites des domaines d'existence des phases hydratées successives dans le sens de la déshydratation. Ainsi, à droite de la courbe B l'hydrate en $12\,H_2O$ cesse d'avoir une vitesse de décomposition nulle, par élévation de température sous pression de vapeur d'eau constante.

Les courbes *a*, *b*, *c*, *d* sont les lieux des points qui marquent les changements de pente en fin de palier sur les thermogrammes obtenus par descente linéaire de température sous pression de vapeur d'eau constante à partir du sulfate de gallium entièrement déshydraté. Ces points coïncident également avec ceux que donne l'analyse thermique différentielle.

Les courbes ainsi obtenues définissent les limites des domaines d'existence des phases hydratées successives dans le sens de la réhydratation à partir du sulfate anhydre, c'est-à-dire en partant d'un point tel que M (*fig.* 2). Ainsi, à gauche de la courbe *b*, l'hydrate en $7 H_2O$ cesse d'avoir une vitesse de combinaison nulle avec la vapeur d'eau par abaissement de température sous pression de vapeur d'eau constante.

Nous avons vérifié que ces limites qui sont obtenues par réhydratation du sel anhydre sont les limites extrêmes. Soit en effet, par exemple, l'hydrate en $7 H_2O$ obtenu par décomposition de l'hydrate en $12 H_2O$. Si l'on essaie de le réhydrater sous la même pression de vapeur d'eau, en abaissant la

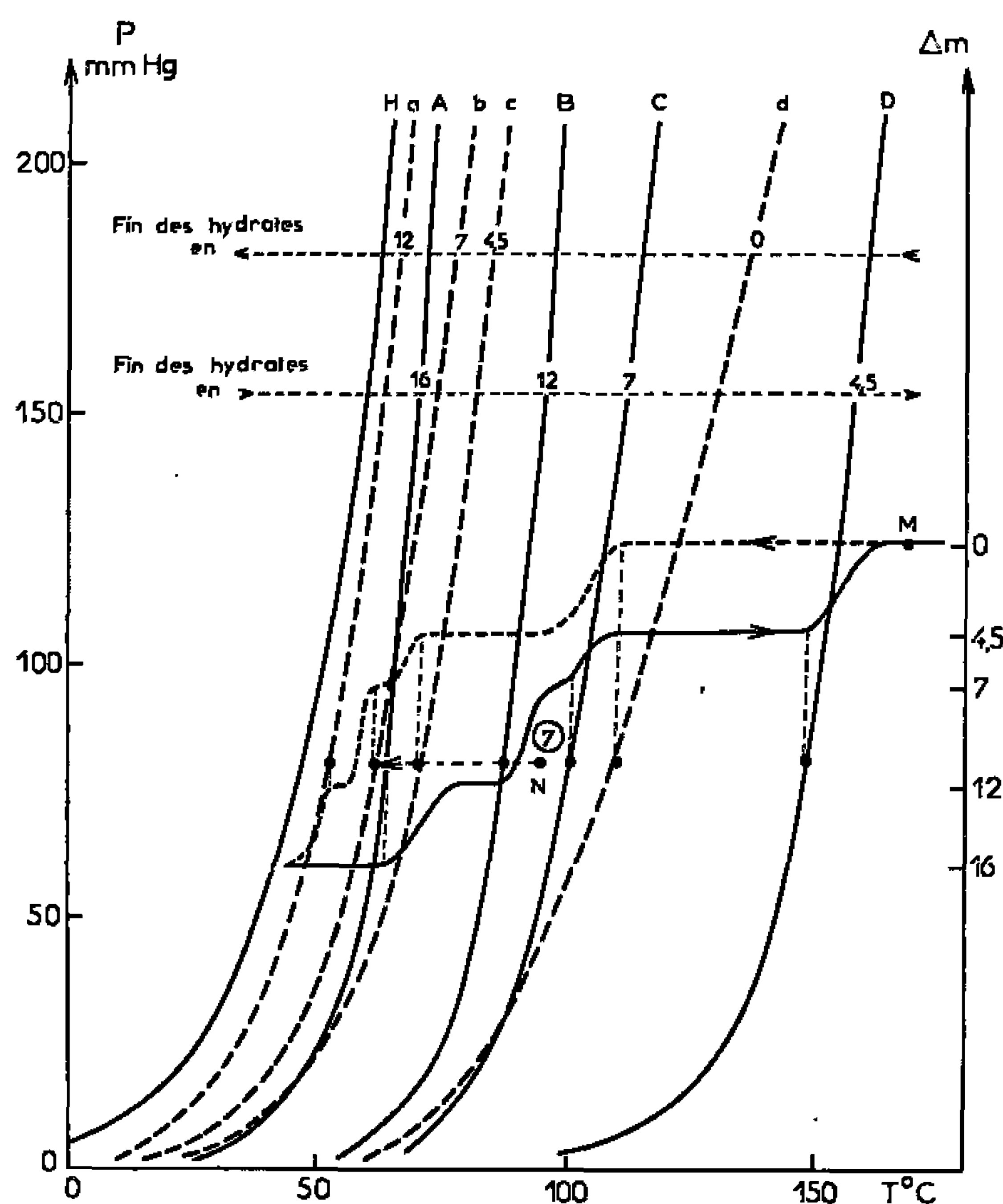


Fig. 2.

température à partir du point N, la vitesse de réhydratation ne reste jamais nulle au-delà de la courbe *b* vers la gauche, mais il n'est pas impossible qu'elle cesse d'être nulle avant d'atteindre cette courbe. L'étude de l'écart éventuel présente de l'intérêt pour préciser les processus cristallins de la réhydratation; nous y consacrerons des développements ultérieurs.

Il est bien évident que la position de ces limites est, dans une certaine mesure, relative aux conditions expérimentales particulières et notamment aux vitesses de montée ou de descente de la température qui, dans notre cas, sont aussi petites que possible (4°C/h).

Le diagramme P. T. ainsi établi permet donc de déterminer les domaines de pression et de température à l'intérieur desquels les différentes phases solides sont susceptibles d'exister seules ou simultanément : On a fait

figurer dans un tableau ces phases représentées par le nombre de moles d'eau liées au sel en soulignant celles d'entre elles qui, dans chaque domaine désigné par les lettres attribuées aux courbes de la figure 2 qui le délimitent, sont susceptibles d'exister à l'état stable sous la pression de vapeur d'eau prise comme exemple. La courbe H est la courbe de tension de vapeur de l'eau pure.

	Domaines.								
	Ha.	*ab.*	*b*A.	A*c.*	*c*B.	BC.	C*d.*	*d*D.	D →
Hydrates...	$\underline{16 + x}$	$\underline{16 + x}$	$\underline{16 + x}$						
		12		$\underline{12}$	$\underline{12}$				
			7	7		$\underline{7}$			
					4,5	4,5	$\underline{4,5}$	$\underline{4,5}$	
								0	$\underline{0}$

x, nombre de moles d'eau variable non stœchiométriques se fixant sur l'hydrate en $16H_2O$.

En conclusion, le sulfate de gallium et ses hydrates successifs en 4,5, 7, 12 et $16H_2O$ forment avec la vapeur d'eau des systèmes à évolution imparfaitement réversible dont notre méthode a permis de délimiter les domaines d'existence stable ou métastable. Ces domaines se chevauchent; ainsi pourront coexister le sel anhydre et l'hydrate en 4,5 H_2O dans le domaine délimité par les courbes D et *d*, les hydrates en 4,5 et $7H_2O$, en 7 et $12H_2O$, en 12 et $16H_2O$ dans les domaines délimités respectivement par les courbes C et *c*, B et *b* et A et *a*. Le sulfate de gallium anhydre se réhydrate plus facilement que le sulfate d'aluminium en redonnant les hydrates intermédiaires, ce que ne faisait pas le sulfate d'aluminium. La décomposition du sulfate de gallium anhydre par élévation de température suit de peu la déshydratation complète du sulfate en 4,5 H_2O.

(*) Séance du 12 septembre 1966.
(1) P. Barret et R. Thiard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2823.
(2) P. Barret et R. Thiard, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2367.
(3) R. Thiard, *Thèse de 3e cycle*, Dijon, 1965.
(4) R. Ericke et N. W. Blenke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 143, 1925, p. 183-200.
(5) Turco et Salsilli, *Gazz. Chim. Itai.*, 85, 1955, p. 192-198.
(6) N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3709.
(7) P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 58, 1958, p. 376.
(8) P. Barret et F. Lavanant, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1122.
(9) C. Mazières, *Ann. Chim.*, Paris, 6, 1961, p. 575.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du transfert de matière dans une évaporation en colonne cylindrique.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Robert Delbouys**, présentée par M. Paul Pascal.

L'efficacité d'une évaporation est étudiée en fonction du débit liquide et du débit gazeux.

L'évaporation d'un liquide pur dans une colonne à parois mouillées se présente différemment suivant la nature de l'écoulement du gaz.

Quand le gaz est en écoulement laminaire, l'évaporation est due essentiellement à la diffusion radiale de la vapeur dans la veine gazeuse.

Quand l'écoulement du gaz est turbulent, à la diffusion moléculaire s'ajoute un transfert de matière par turbulence du gaz.

Or, la nature de l'écoulement du gaz dépend de la valeur du nombre de Reynolds Re_G qui a la définition suivante :

$$Re_G = \frac{U d \rho}{\mu}, \tag{1}$$

où U représente la vitesse moyenne du gaz, d le diamètre de la colonne, ρ la masse volumique du gaz et μ sa viscosité dynamique.

Nous avons fait l'étude de l'évaporation de l'eau dans une plage de nombre de Reynolds allant de 400 à 3 300 et ceci pour des débits liquides différents.

Mode opératoire. — La colonne d'évaporation est un tube cylindrique de verre de 17 mm de diamètre et de 1,20 m de long.

Cette colonne est protégée thermiquement par une circulation de liquide à température constante.

Après avoir été réchauffée jusqu'à une température égale à celle de la paroi de la colonne, l'eau à évaporer pénètre à la partie supérieure de la colonne et s'écoule en couche mince sur la paroi interne de celle-ci.

Le gaz porteur est de l'azote initialement sec; il pénètre à la partie inférieure de la colonne par un long tube cylindrique de tranquillisation; il se charge en humidité en traversant la colonne.

La pression de vapeur d'eau dans le gaz sortant de la colonne est calculée à partir de la température de rosée mesurée dans un hygromètre à régulation automatique.

Les températures d'entrée et de sortie du gaz et de l'eau à évaporer sont mesurées à l'aide de thermocouples cuivre-constantan.

Dans chaque série d'expériences, nous maintenons constant le débit de liquide et nous faisons varier le débit de gaz dans la gamme de nombre de Reynolds déjà indiquée.

Résultats. — Pour une évaporation à 25° environ, la température de sortie du liquide est très voisine de la température d'entrée (la différence

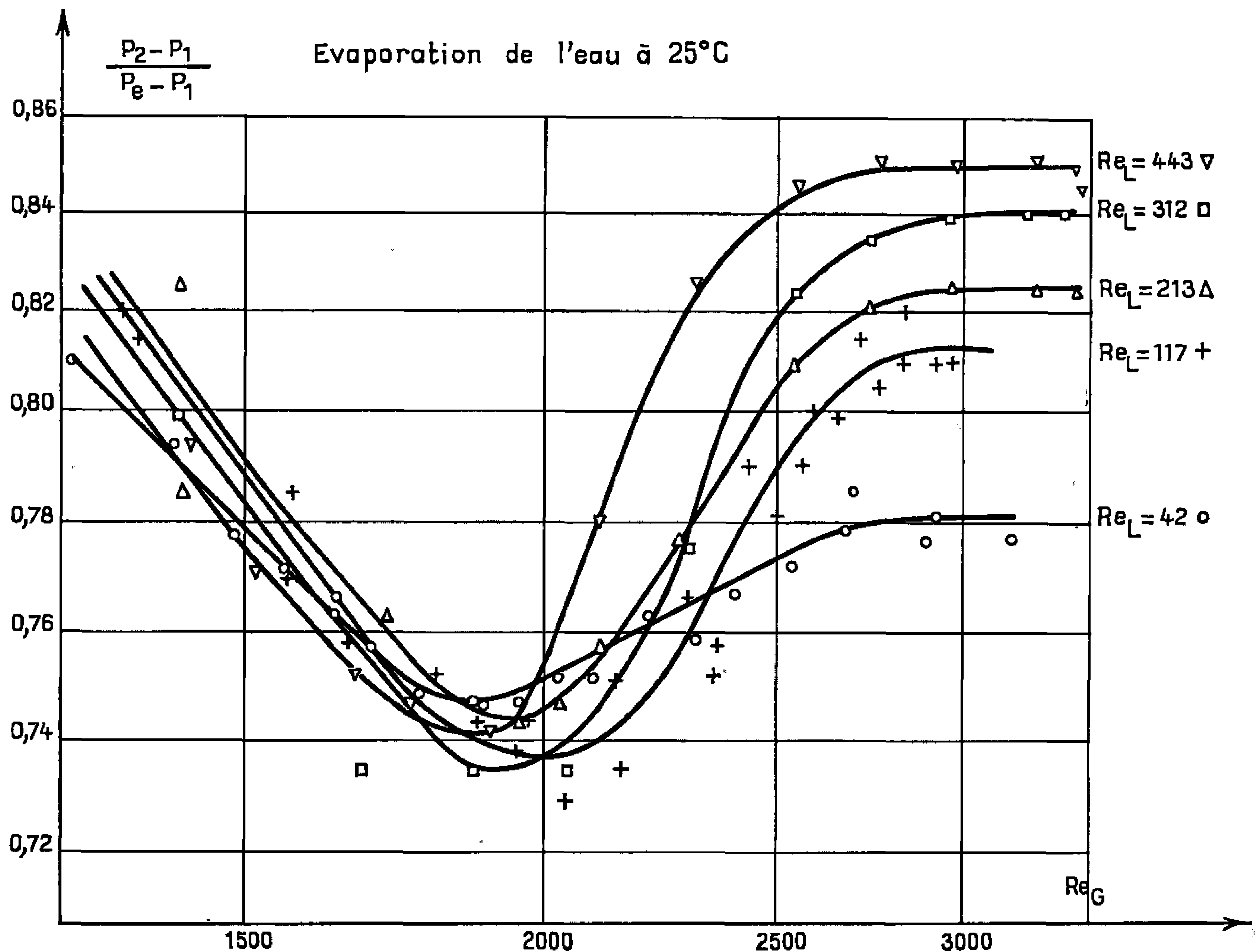
entre les deux n'excède pas 1°C). C'est pourquoi nous pouvons prendre le rapport $(p_2 - p_1)/(p_e - p_1)$ comme rapport caractéristique de l'efficacité du transfert de matière.

p_e désigne la pression de vapeur saturante du liquide qui ruisselle.

p_1 la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz entrant.

p_2 la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz sortant.

Dans la théorie qu'il a élaborée pour le transfert de chaleur entre un tube à température constante et un gaz en écoulement laminaire, Graetz [1]



a montré que la variable fondamentale déterminant le transfert de chaleur est le nombre de Graetz [1] (Gz) défini par

$$\mathrm{Gz} = \frac{\pi}{4} \frac{d}{\mathrm{L}} \mathrm{Re}_G \mathrm{Pr}, \tag{2}$$

où L est la longueur de la colonne et Pr le nombre de Prandtl.

En transfert de matière, le nombre correspondant est $(\mathrm{Gz})_m$ défini par

$$(\mathrm{Gz})_m = \frac{\pi}{4} \frac{d}{\mathrm{L}} \mathrm{Re}_G \mathrm{Sc}, \tag{3}$$

où Sc est le nombre de Schmidt correspondant au système binaire étudié.

Le nombre de Schmidt étant pratiquement indépendant de la température, l'expression (3) montre bien qu'il est indifférent de prendre Re_G ou Gz_m comme paramètre fondamental de l'évaporation dans une colonne de longueur donnée.

Nous avons donc fait la représentation graphique dans le système d'axes Re_G $(p_2 - p_1)/(p_e - p_1)$.

L'écoulement du liquide est caractérisé par le nombre de Reynolds Re_c défini par

$$(4) \qquad Re_c = \frac{4G}{\pi d \mu_L},$$

où G est le débit masse du liquide et μ_L sa viscosité.

Sur la figure ci-jointe, nous avons représenté les résultats correspondant à l'évaporation à la température de 25°C.

Dans tous les cas, les courbes obtenues présentent un minimum pour un nombre de Reynolds voisin de 2 000.

La branche décroissante des courbes correspond au régime laminaire d'écoulement du gaz. [Une variation identique a été constatée par plusieurs auteurs ([2]), ([3]).]

La branche croissante correspond au régime de transition.

Pour les nombres de Reynolds les plus grands (3 000 environ) les courbes présentent un palier.

D'après l'allure des courbes, il semble que l'écoulement du liquide n'exerce aucune influence sur le transfert de matière tant que l'écoulement du gaz reste laminaire.

Par contre, lorsque l'écoulement du gaz cesse d'être laminaire, l'augmentation du débit liquide se traduit par une augmentation du transfert de matière.

Ceci peut s'expliquer en disant que les vagues présentes à la surface de l'eau en écoulement augmentent la turbulence du gaz, à la manière dont la rugosité de la paroi augmente le coefficient de frottement du gaz en écoulement turbulent dans un tube cylindrique [harpe de Nikuradse ([4])].

(*) Séance du 8 août 1966.

([1]) L. GRAETZ, *Ann. Physik*, N. F., 25, 1885, p. 337.
([2]) E. R. GILLILAND, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1934, p. 681.
([3]) R. T. HASLAM, R. L. HERSHEY et R. H. KEAN, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1924, p. 1224.
([4]) J. NIKURADSE, *V. D. I.*, Forschungheft n° 356, 1932.

(*Centre de Recherche de Chimie, École Centrale,
1, rue Mongolfier, Paris,* 3e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'action de la rouille dans le processus de la corrosion du fer et de l'acier en milieu humide aéré.* Note (*) de M. **Eugène Herzog**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action de la rouille sur la corrosion de l'acier au moyen de méthodes électrochimiques. A cette fin, nous nous sommes servi d'électrodes en rouille compacte détachée d'une tôle en acier doux. Ces produits ont pu se former pendant dix ans par corrosion atmosphérique avec un taux d'humidité élevé. La constitution a été étudiée par diffraction aux rayons X, par la détermination de leurs points de Curie, leur composition globale a été la suivante : FeO, 2,5 %; Fe_2O_3, 80-81 %; CO_2, 5 %; SO_2, 0,3 % et eau de constitution, 10 %.

Ces produits ont été constitués d'oxydes hydratés, FeO.OHα et γ, par l'oxyde anhydre $Fe_2O_3\gamma$, confirmant les travaux de G. Chaudron, A. Girard et de J. Huggett [(1), (2)].

Sur ces électrodes, taillées à $60\times20\times5$ mm environ, nous avons pu fixer un fil de cuivre, en fondant rapidement son extrémité (dans l'arc) à la surface de la plaque. Ce contact a été isolé à l'« araldite » et maintenu toujours 20 mm au-dessus du niveau de la solution. La surface active exposée et immergée a été d'environ 8 cm^2.

Comme électrode métallique nous avons utilisé de l'acier doux sous forme de plaquettes de $80\times10\times3$ mm, la surface immergée active étant aussi de 8 cm^2, préalablement polie (papier 500 A) et dégraissée à l'acétone. A titre de recoupement nous avons étudié le comportement d'acier doux rouillé par essais d'immersions et émersions alternées dans l'eau pure à 35°C pendant un mois. La couche de rouille a été composée de FeO.OHα et γ, et d'une faible proportion de Fe_3O_4 (8 %).

Le potentiel d'électrode en rouille compacte dépend de la présence d'oxygène et d'hydrogène, de l'ionisation de l'électrolyte. Il est de + 0,50 V (Eh) dans l'eau déminéralisée, de + 0,30 V dans une solution de chlorure de sodium aérée.

Par désaération pendant 24 h dans l'azote purifié, le potentiel se fixe à — 0,15 V dans l'eau, à — 0,26 V dans la solution de NaCl à 3 %. Le débit de ce couple (rouille-acier) est de 7 μA/cm^2 dans H_2O, de 17 μA/cm^2 dans la solution de NaCl à 3 % aérée; par désaération, un courant résiduel subsiste, qui atteint environ un tiers des nombres atteints en présence d'oxygène. La résistance de cette pile dans NaCl à 3 % a été de 150 Ω.

Cherchant à connaître le rôle de l'eau de constitution, nous avons déshydraté la rouille à 350°C. Dans les conditions d'essai décrites, le débit de Fe_2O_3 avec l'acier se trouve réduit à 2 μA/cm^2 dans la solution saline (*fig.* 1), la polarisation est très rapide, la résistance interne de la pile augmente de 100 %.

L'acier recouvert de rouille prend en milieu aéré un potentiel de — 0,15 V, en milieu désaéré de — 0,38 V (Eh).

Les courants obtenus par différences d'aération sont de 50 μA/cm², alors que les électrodes en acier nu donnent 150 μA/cm², avec un dispositif en deux compartiments de J. Reiller (³) dont la résistance interne a été de 150 Ω (NaCl, 3 %) dans les mêmes conditions d'essai.

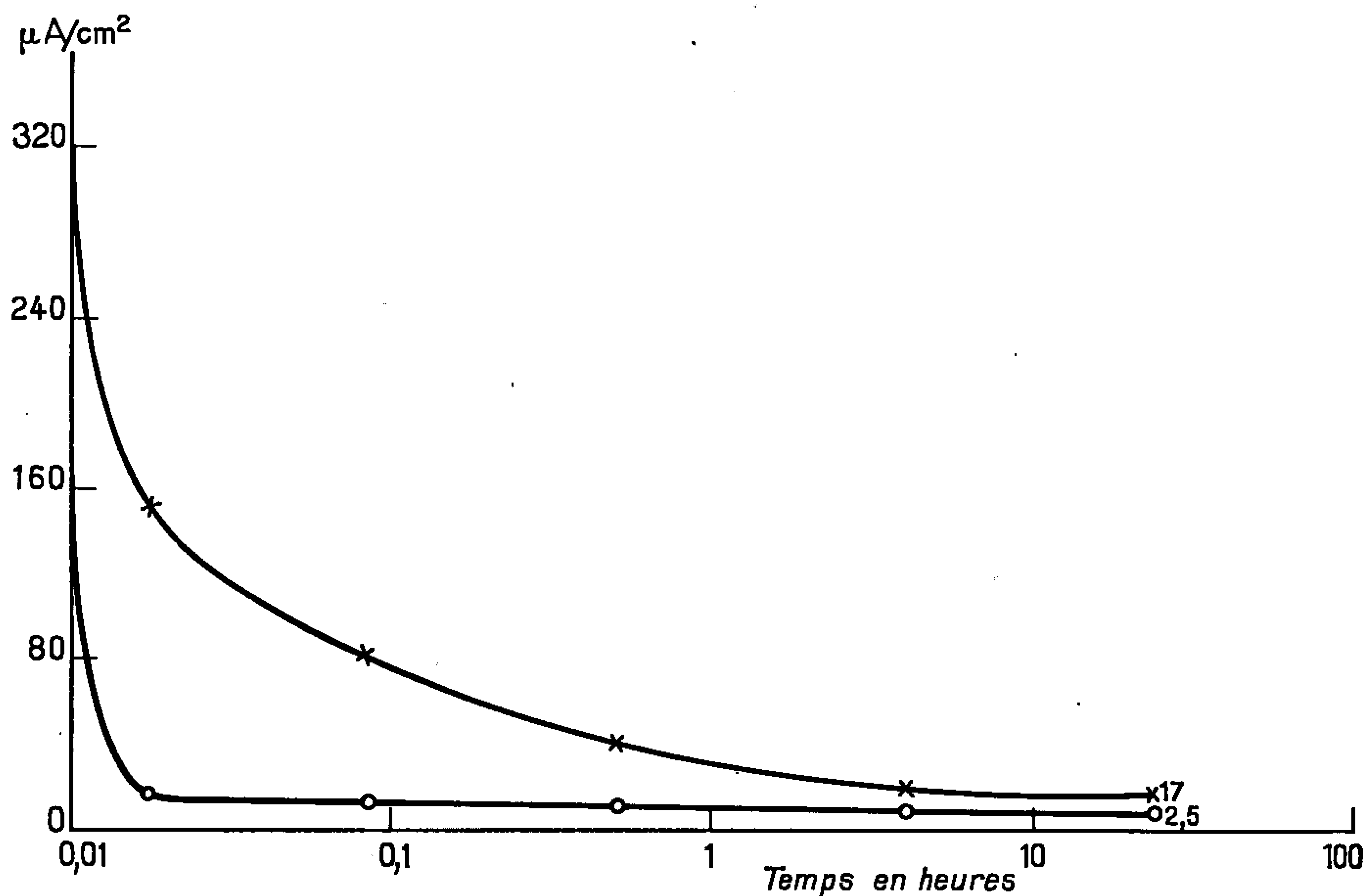


Fig. 1. — Débits des Piles Fe_2O_3, H_2O — acier doux.
Fe_2O_3 — acier doux.
dans NaCl à 3 % à 20°C.

FEM { × 730 mV / O 800 }

Piles
Cathode :
× Rouille compacte en plaques
O Rouille » » » calcinée 350°C.
Anode : Acier doux calmé Al-poli.
Electrolyte : sol. Na_2 Cl 3 % tᵉ 20/22°C.
× Résistance interne 200 Ω.
O Résistance interne 410 Ω.

Le tracé de courbes de polarisation par la méthode potentiostatique montre pour la branche cathodique que le dégagement d'hydrogène sur la droite de Tafel commence en milieu saturé d'oxygène — 550 mV sous 250 μA/cm² sur l'acier nu, alors que sur l'acier rouillé il se produit sous — 0,38 V et avec 100 μA/cm².

La polarisation cathodique de l'acier recouvert de rouille est, en effet, obtenue dans ces conditions. La protection cathodique devient possible en milieu aéré avec une densité de courant réduite.

Les rouilles formées sur les aciers alliés, par exemple à 4/5 % de chrome donnent des courants de moitié inférieurs à ceux du couple de référence (acier non allié et rouillé). De même, les courants de protection cathodique se trouvent diminués à des valeurs faibles, de l'ordre de 15 $\mu A/cm^2$ en milieu aéré (NaCl à 3 %), contre 100 $\mu A/cm^2$ requis pour l'acier sans additions.

Ce qui précède montre que la rouille diminue la corrosion de l'acier provoquée par les différences de la teneur en oxygène, mais maintient un certain courant de corrosion avec l'acier sous-jacent, même en l'absence d'oxygène, par dégagement d'hydrogène.

Une confirmation de cette conclusion se retrouve sur les courbes de corrosion/temps (*fig.* 1). Les pertes de poids sont au début proportionnelles au temps, avec une pente donnée, puis après recouvrement de la surface par la rouille, la courbe s'infléchit, et prend une plus faible pente, conséquence du ralentissement de la corrosion. Avec les aciers renfermant certaines teneurs, en phosphore, chrome, par exemple, les pentes de la seconde période sont nettement inférieures à celles des aciers sans additions.

(*) Séance du 27 juin 1966.

(1) G. CHAUDRON et A. GIRARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4e série, 49, 1931, p. 1028.
(2) G. CHAUDRON et A. GIRARD, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1418; 200, 1935, p. 127.
(3) R. REILLER, *Thèse*, Paris, 1943, p. 7.

(*Centre de Recherches des Aciéries de Pompey, Pompey, Meurthe-et-Moselle.*)

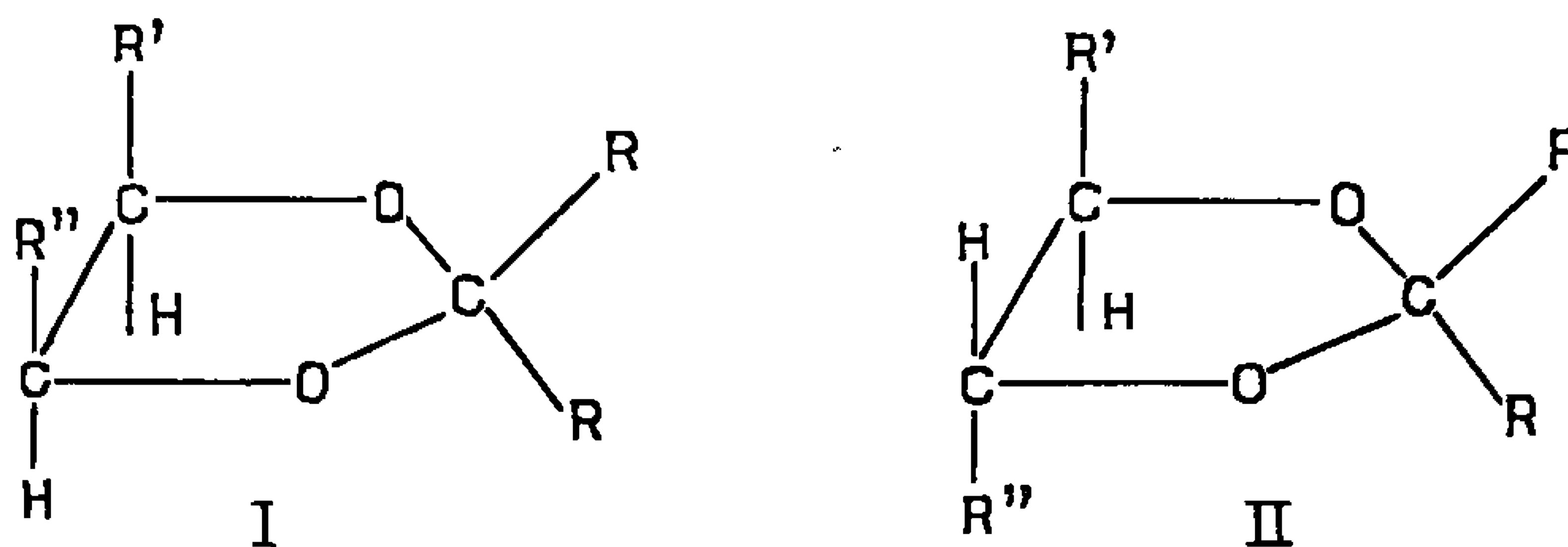
CHIMIE ORGANIQUE. — *Séparation et caractérisation des diastéréoisomères d'éthane-diols α, α'-insaturés par l'intermédiaire des dioxolannes.* Note (*) de M. **Josselin Chuche**, présentée par M. Georges Champetier.

Les isomères *cis* et *trans* de dioxolannes-1.3, substitués en 4 et 5 (I et II), obtenus par l'action de l'acétone ou de l'aldéhyde formique sur un mélange de diastéréoisomères d'α-glycols sont séparés par distillation fractionnée à la colonne à bande tournante et leur structure établie par la R.M.N. L'hydrolyse stéréospécifique de ces dioxolannes isomères conduit, avec de bons rendements, à chacun des diastéréoisomères du glycol dont la structure est ainsi bien déterminée.

En vue d'étudier la stéréochimie de la transposition de Cope (1) d'éthane-diols α, α'-insaturés, nous avons été conduit à chercher une méthode générale permettant de séparer des quantités relativement importantes de diastéréoisomères de glycols bisecondaires R'—CHOH—CHOH—R" (R' = R" et R' ≠ R").

Ces glycols obtenus par réduction duplicative d'aldéhydes α-insaturés) sont un mélange de deux diastéréoisomères érythro (ou méso si R' = R") et thréo dont la séparation par l'intermédiaire de dérivés cristallisés est très délicate (2).

Sachant que les isomères *cis* et *trans* des dioxolannes-1.3 substitués en 4 et 5 ont des points d'ébullition différents (3), nous avons préparé, à partir du mélange des diastéréoisomères de glycols le mélange (I et II) de dioxolannes-1.3 que nous avons ensuite séparé par distillation à la bande tournante. Le point d'ébullition sous une pression de 15 mm de mercure est abaissé de 50 à 60° par rapport au glycol de départ et la différence de température d'ébullition de 4 à 10°.



Nous avons séparé les isomères suivants :

(1)	R = H	R' = R" :	CH_2=CH—
(2)	R = CH_3,	R' = R" :	CH_2=CH—
(3)	R = CH_3,	R' = R" :	CH_3CH=CH—
(5)	R = CH_3	R' :	CH_2=CH—
		R" :	C_4H_3O — (furyl)
(6)	R = CH_3	R' :	CH_2=CH—
		R" :	C_6H_5— (phényl)

	Substituants.				Déplacements chimiques (*a*).			
					CH_3.			
	R.	R'.	R''	Isomères.				CH.
1...	H	$CH_2=CH-$	$CH_2=CH-$	*cis*	(*b*)	–	–	4,33
				trans	(*b*)	–	–	3,83
2...	CH_3	$CH_2=CH-$	$CH_2=CH-$	*cis*	1,33	–	1,44	4,52
				trans	–	1,37	–	3,98
3...	CH_3	$CH_3-CH=CH$	$CH_3-CH=CH-$	*cis*	1,26	–	1,39	4,33
				trans	–	1,32	–	3,83
4...	CH_3	$CH_2=C(CH_3)-$	$CH_2=C(CH_3)-$	*cis*	1,33	–	1,50	4,57
				trans	–	1,37	–	4,03
5...	CH_3	$CH_2=CH$	C_4H_3O- (furyl)	*cis*	1,38	–	1,54	(*c*)
				trans	–	1,44	–	–
6...	CH_3	$CH_2=CH$	C_6H_5- (phényl)	*cis*	1,42	–	1,58	–
				trans	1,45	–	1,50	4,50 et 3,97 (*d*)

Les spectres de R.M.N. ont été obtenus sur un appareil Varian A 60 avec des produits en solution à 10 % dans CCl_4. *a*. Les déplacements sont exprimés en parties par million par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Pour H_4 et H_5 milieu du multiplet excepté pour l'exemple 4 (singulet). — *b*. Protons en position 2 sur le cycle : isomères *cis* : signaux confondus avec ceux des protons éthyléniques; isomère *trans* : singulet à $4{,}38.10^{-6}$. — *c*. Signaux confondus avec ceux des protons éthyléniques. — *d*. $4{,}50.10^{-6}$ centre du doublet ($J_{H_4H_5} = 8{,}3$ Hz) et centre du multiplet à $3{,}97.10^{-6}$.

Les glycols éthyléniques étant très sensibles au milieu acide (transposition pinacolique), nous avons préféré, après de nombreux essais, préparer les dioxolannes par action de l'acétone à reflux sur le sulfate de cuivre anhydre pendant 8 à 24 h suivant les cas, filtration puis distillation (Rdt 70 à 90 %). (I_1) et (II_1) ont été obtenus avec de moins bons rendements par action du trioxyméthylène, en présence d'acide chlorohydrique ou paratoluènesulfonique dans l'éther de pétrole anhydre et distillation azéotropique de l'eau.

Dans tous les cas, l'isomère *trans* (II) distille le premier, possède un indice de réfraction et une densité plus faibles que l'isomère *cis*[7] conformément aux résultats établis par H. Van Risseghem sur d'autres exemples ([3]).

La structure de ces isomères est confirmée par résonance magnétique nucléaire [([4]), ([5])].

Les exemples étudiés ici peuvent être divisés en deux groupes $R' = R''$ et $R' \neq R''$.

Dans le premier groupe (2-4) les substituants $R=CH_3$ en position 2 sur le cycle sont dans le même environnement dans l'isomère *trans* (II) et ne donnent qu'un seul pic en R. M. N.; par contre, dans l'isomère *cis* (I) ils ne sont plus magnétiquement équivalents et présentent deux signaux de résonance placés de part et d'autre du précédent, de plus les protons des groupements méthyl sont couplés entre eux et la constante de couplage voisine de 0,6 c. p. s. ([4]).

Pour R = H (1), l'isomère *trans* présente un seul signal à $4{,}98.10^{-6}$ pour les protons en position 2, alors que les signaux du *cis* (I) sont, en partie, confondus avec ceux des radicaux vinyl.

D'autre part, les protons placés en 4 et 5 sur le cycle dioxolanne sont, dans tous les cas, plus déplacés vers les champs faibles pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans*.

Dans le deuxième groupe (R' ≠ R") les substituants méthyl ne sont plus équivalents dans l'isomère *trans* et doivent donner théoriquement (7) deux pics de résonance plus rapprochés pour l'isomère *trans* (II) que pour le *cis* (I). C'est ce que nous constatons dans l'exemple 6; dans l'exemple 5, les méthyls se trouvent être magnétiquement équivalents pour l'isomère *trans*.

Tous les glycols ont été régénérés (6) par chauffage à reflux (1 à 2 h) des dioxolannes dans l'acide acétique aqueux (50 %). Les isomères *cis* (I) conduisent aux glycols méso (R' = R") ou érythro (R' ≠ R"), les isomères *trans* (II) aux glycols thréo (Rdt 50 à 90 %).

Le passage aux dioxolannes constitue donc une excellente méthode de séparation et de caractérisation des isomères des glycols bisecondaires R'—CHOH—CHOH—R".

(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) J. Chuche et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 567.
(2) J. Wiemann, *Thèse*, Paris, 1935.
(3) H. Van Risseghem, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1192.
(4) F. A. L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 747.
(5) F. I. Carrol, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 366.
(6) M. Tanabe et B. Bigley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 756.
(7) Résultats à paraître.

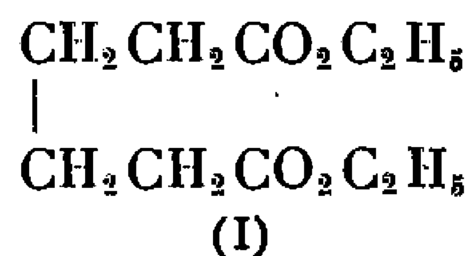
(*Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions électrolytiques d'esters α, β insaturés.* Note (*) de MM. **Mohamed Larbi Bouguerra** et **Joseph Wiemann**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrolytique de divers esters α, β insaturés a permis d'isoler des diesters adipiques. La résonance magnétique nucléaire en a permis une étude des isomères possibles.

Continuant l'étude de la réduction des esters insaturés ([1]) qui, en présence de diverses cétones, nous a permis d'isoler, entre autres, des triols pentasubstitués et a permis de vérifier ainsi la généralité de la méthode ([2]) pour préparer ces corps d'accès relativement mal aisé, nous avons été amenés à étudier la réduction électrolytique de ces esters, soit seuls, soit en mixte avec divers composés carbonylés. Dans la présente Note, nous rapportons quelques résultats relatifs aux esters réduits seuls.

La réduction électrolytique, à un potentiel de — 1,85 à — 1,92 V, de l'acrylate d'éthyle en milieu tamponné sur cathode de mercure, nous a donné l'adipate d'éthyle

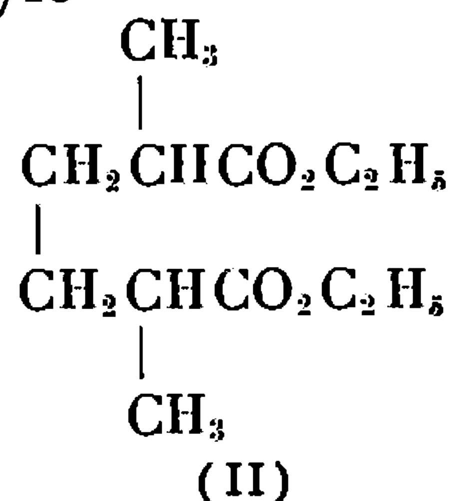


(I)

dont la structure a été établie par l'analyse (trouvé %, C 58,55; H 9,00; calculé %, C 59,38; H 8,97), le spectre infrarouge (IR) et le spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.). La saponification de ce diester, puis son acidification a permis d'isoler l'acide adipique, F 152° qui, mélangé à un échantillon authentique, ne donne pas de dépression du point de fusion.

En présence de diméthylformamide et de paratoluène sulfonate d'éthyle ammonium aqueux, on a obtenu des résultats très proches de ceux déjà décrits [([3]), ([4])].

Dans le même milieu tamponné, le méthacrylate d'éthyle ([5]) a permis d'isoler, par chromatographie de partage en phase vapeur (CPPV), l'α, α'-diméthyl adipate d'éthyle

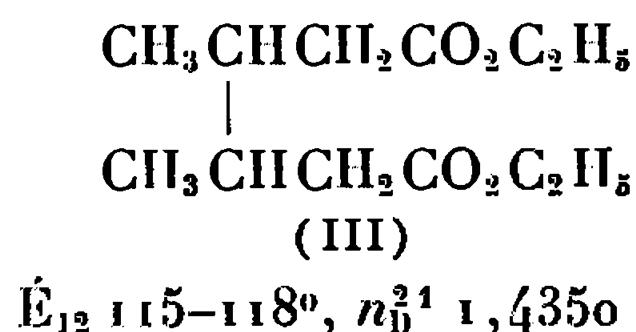


(II)

dont la structure est confirmée par l'analyse : $C_{12}H_{22}O_4$, calculé %, C 62,58; H 9,63; trouvé %, C 62,83; H 9,51, le spectre infrarouge et le spectre de R.M.N.; ce spectre montre en particulier un quadruplet dédoublé dû aux protons méthyléniques de l'éthyle à $\delta = 4,1 . 10^{-6}$. Ce dédoublement

peut s'expliquer [6] par des populations approximativement égales des deux isomères possibles dus à l'existence de deux carbones asymétriques. Ces deux isomères peuvent d'ailleurs se voir sur le chromatogramme pris en phase vapeur sur colonne DEGS lavée à l'acide (détecteur : ionisation de flamme).

La réduction du crotonate d'éthyle [7] en milieu basique nous a permis d'isoler le β, β'-diméthyladipate d'éthyle



Le spectre infrarouge révèle $\nu_{C=O}$ 1748 cm, le spectre de R. M. N. pris dans CCl_4 avec le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne sur un appareil Varian A 60, révèle :

— un massif centré à $\delta = 0{,}9.10^{-6}$ attribuable aux méthyles en α du carbone tertiaire;

— un triplet à $\delta = 1{,}25.10^{-6}$ dû aux méthyles des groupements éthyles;

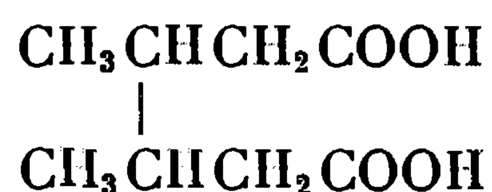
— un massif à $\delta = 2{,}15.10^{-6}$ attribuable aux hydrogènes tertiaires et aux méthylènes; la complexité de ce signal vient, d'une part de l'existence des isomères méso et *d*, *l* en proportions inégales et qui ne doivent pas avoir le même déplacement chimique pour l'hydrogène du méthine; d'autre part, de la non-équivalence des protons méthyléniques;

— un quadruplet centré à $\delta = 4{,}05.10^{-6}$ dû aux méthylènes des groupements éthyles.

Pris dans le benzène, le spectre du composé (III) ne présente guère de différence par rapport au spectre pris dans CCl_4.

Quand on étale le spectre, le massif centré à $\delta = 0{,}9.10^{-6}$ est résolu en quatre signaux attribuables aux deux paires de méthyles des deux isomères possibles. La constante de couplage vicinal est ici de 6 c/s, la même pour les deux isomères; par ailleurs inséparables par CPPV étant donné la libre rotation et la faible différence de polarité de ces deux isomères.

Le spectre de R. M. N. du produit (III) pris dans CCl_4 ou le benzène en utilisant un appareil Jéol de 100 Me ne donne pas d'informations supplémentaires. Par contre, par double résonance, lorsqu'on irradie les protons tertiaires, le massif à $\delta = 0{,}9.10^{-6}$ devient un doublet du fait de la différence de déplacement chimique des méthyles dans les isomères méso et *d*, *l* dont la présence est ainsi établie sans équivoque. Ces deux isomères sont néanmoins difficiles à doser, ils seraient dans un rapport voisin de 1/10, le dérivé méso étant le plus abondant. Par acidification, après saponification nous sommes passés à l'acide diméthyl-2.3 adipique



dont nous avons isolé les deux formes ([9]), la forme fondant le plus haut étant de loin la plus abondante :

Forme A, cristaux blancs (éther), F 104-105°, litt. ([8]) F 104-106°;

Forme B, cristaux blancs (eau), F 129-131°, litt. ([8]) F 133-134°.

La forme B a donné, après traitement par K_2CO_3, le sel de potassium dont le spectre de R. M. N., pris dans l'eau lourde, ne révèle plus qu'un doublet pour les deux méthyles en α du carbone tertiaire.

Ce sel de potassium, traité par l'iodure d'éthyle, a permis de repasser à l'isomère, probablement méso ([10]) du diester (III); ce diester, en R.M.N., ne présente plus qu'un doublet attribuable aux méthyles en α du carbone tertiaire.

(*) Séance du 5 septembre 1966.

([1]) J. Wiemann et M. L. Bouguerra, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1892.
([2]) J. Wiemann, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 697; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 479.
([3]) M. M. Baizer et J. D. Anderson, *J. Electroch. Soc.*, 1964, p. 223.
([4]) M. M. Baizer, *J. Electroch. Soc.*, 1964, p. 215.
([5]) I. L. Knuynants et N. S. Vyazankin, *C. A.*, 54, 1960, p. 9811 *b*.
([6]) E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, (6), 1966, p. 1160.
([7]) Ce travail était achevé lorsque nous avons relevé une Note de M. M. Baizer et de M. R. Ort (*J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1646) traitant de la réduction du crotonate d'éthyle.
([8]) Wagner et Faltis, *Ann.*, 1923, p. 109.
([9]) C. L. Wilson et K. B. Wilson, *Trans. Electrochem. Soc.*, 84, 1943, p. 153.
([10]) E. L. Eliel, *Stereochemistry of carbon compounds*, Me Graw Hill Book Company, New York, 1962.

(Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* ([1]). *Préparation de dérivés du nor*-18 *cyano*-13β *androstane*-5α *à partir de la conessine.* Note (*)
de MM. Maurice-Marie Janot, Pierre Milliet, Xavier Lusinchi et Robert Goutarel, transmise par M. René Fabre.

Les dérivés du nor-18 cyano-13β céto-20 prégnane-5α, traités par l'acide trifluoro-peracétique, dans les conditions de la réaction de Bayer-Villiger, conduisent aux produits correspondants de la série du nor-18 cyano-13β acétoxy-17β androstane-5α, matières premières pour la préparation de nombreux dérivés de l'androstane substitués en position 18.

Nous avons précédemment décrit [([2]), ([3])] une méthode permettant de préparer, à partir de la conessine, par oxydation, au moyen des peracides, des imines de la série du N-déméthylconan-5α ène-20 (N), les dérivés correspondants du nor-18 cyano-13β prégnane-5α et, en particulier, le nor-18 éthylène dioxy-3.3 cyano-13β céto-20 prégnane-5α, 1.

Le rendement élevé des étapes successives de cette méthode conduit à envisager ces nitriles comme des produits de départ convenables à la préparation de dérivés du prégnane-5α substitués sur le carbone 18.

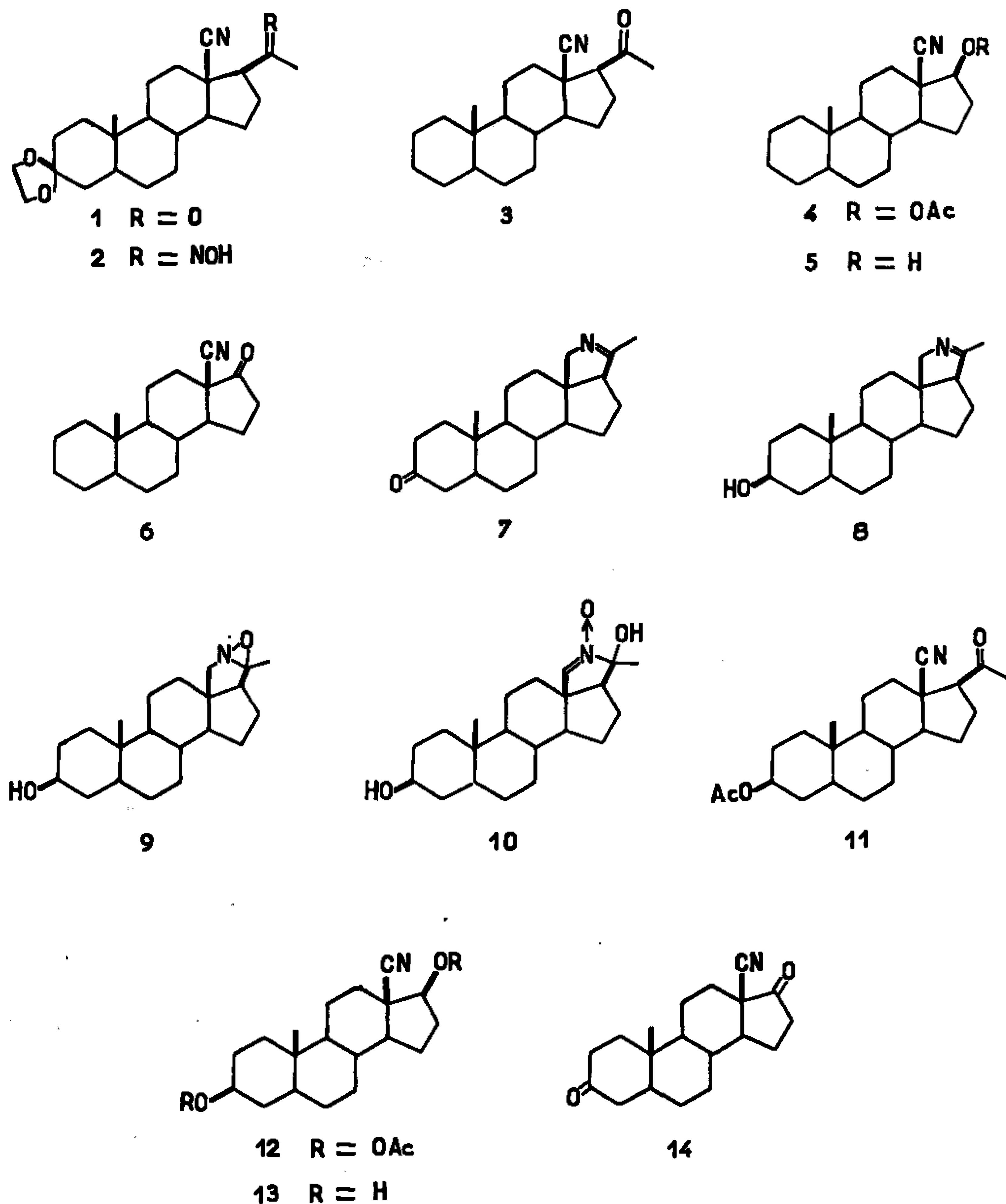
Il a paru intéressant de chercher si, par application des méthodes classiques de dégradation de la chaîne latérale en 17, il était possible d'obtenir les dérivés du nor-18 cyano-13β androstane-5α correspondants. Ces produits peuvent, à leur tour, être envisagés comme matière première pour la préparation d'androstanes substitués en 18, dont la synthèse serait ainsi abordée par une autre voie que celle décrite par Pappo ([4]).

Le nor-18 cyano-13β éthylènedioxy-3.3 oximo-20 prégnane-5α, 2, F 247°, $(\alpha)_D - 7°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), traité, dans les conditions de la transposition de Beckmann, par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine, ne conduit pas à l'acétamino-17β androstane attendu, mais à des produits solubles dans l'eau, alcaline ou acide, formés vraisemblablement à la suite d'une intervention de la fonction nitrile au cours de la réaction.

Des essais préliminaires d'application de la réaction de Bayer-Villiger, effectués sur la nor-18 cyano-13β prégnane-5α one-20, 3, F 136-137°, $(\alpha)_D + 20°$ ($CHCl_3$, $c = 1{,}7$) ont établi que l'action de l'acide trifluoro-peracétique, dans les conditions décrites par Emmons ([5]), réaction dans le chlorure de méthylène en présence de phosphate disodique, conduit sans modification de la fonction nitrile au nor-18 cyano-13β acétoxy-17β androstane-5α, 4, F 155°, $(\alpha)_D - 33°$ ($CHCl_3$, $c = 1$).

L'hydrolyse alcaline de l'ester acétique 4 permet d'obtenir le nor-18 cyano-13β hydroxy-17β androstane-5α, 5, F 180°, $(\alpha)_D + 7°$ ($CHCl_3$, $c = 1{,}2$), qui a été oxydé par l'anhydride chromique dans la pyridine, en nor-18 cyano-13β androstane-5α one-17, 6, F 141°, $(\alpha)_D + 46°$ ($CHCl_3$, $c = 1{,}6$).

Les conditions précédentes ne sont pas applicables au composé 1 ; en effet, le milieu est trop acide pour permettre une protection du carbonyle en 3 sous forme de dioxolanne. La préparation de dérivés du nor-18 cyano-13β androstane-5α substitués en 3 et en 17 a été abordée à partir de l'hydroxy-3β N-déméthylconan-5α ène-20 (N) 8, obtenu selon Hora, Cerny et Šorm ([6]) à partir de la N-déméthylconan-5α ène-20 (N) one-3, 7, par



réduction au moyen de l'hydrure de triterbutoxy-lithium-aluminium dans le tétrahydrofuranne.

La pyrroline 8, en solution dans le chlorure de méthylène, traitée par une molécule d'acide *p*-nitroperbenzoïque, conduit à l'oxazirane 9, N-déméthylconan-5α hydroxy-3β oxydo-20 (N), F 166°, $(\alpha)_D + 26°$ ($CHCl_3$, $c = 1$).

Le nitrile 11 a été préparé directement à partir de la pyrroline 8, sans caractérisation de l'hydroxy-nitrone intermédiaire 10. Par action de 2,5 moles d'acide *p*-nitroperbenzoïque sur la pyrroline 8, on obtient, après cristallisation dans l'acétone, un mélange dont le constituant principal est l'hydroxynitrone 10 ([7]). Ce mélange, traité par l'anhydride acétique à chaud, donne le nitrile 11, acétoxy-3β nor-18 cyano-13β prégnane-5α one-20, F 182°, $(\alpha)_D + 4°$ ($CHCl_3$, $c = 1,5$).

Le nitrile 11, traité en solution dans le chlorure de méthylène par un excès d'acide trifluoroperacétique, conduit au diacétoxy-3β, 17β cyano-13β androstane-5α, 12, F 142°, $(\alpha)_D - 34°$ ($CHCl_3$, $c = 1,2$) qui est hydrolysé par la soude dans le méthanol en dihydroxy-3β, 17β nor-18 androstane-5α, 13, F 198°, $(\alpha)_D + 5°$ ($CHCl_3$, $c = 1,1$). L'oxydation de ce diol par l'anhydride chromique dans la pyridine donne la nor-18 cyano-13β androstane-5α dione-3, 17, 14, F 162°, $(\alpha)_D + 69°$ ($CHCl_3$, $c = 1,1$).

La structure des composés décrits est établie par leur filiation chimique, leur analyse élémentaire, l'obtention du pic moléculaire par spectrométrie de masse et la conformité des spectres infrarouge et de R. M. N.

(*) Séance du 19 septembre 1966.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques, XLIX : P. Devissaguet, Mary Païs, F. X. Jarreau, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Tetrahedron Letters*, n° 10, 1966, p. 1073.

(2) M.-M. Janot, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4780.

(3) M.-M. Janot, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1566.

(4) R. Pappo, U. S. P. nos 3.001.987, 3.017.410, 3.043.836 et 3.080.360.

(5) W. D. Emmons et G. B. Luca, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2287.

(6) J. Hora, V. Cerny et F. Šorm, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 27, 1962, p. 2771.

(7) La structure des composés obtenus par action d'un excès d'acide *p*-nitroperbenzoïque sur les pyrrolines stéroïdiques du type 8 sera précisée dans une publication ultérieure.

(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydrogène sulfuré sur les amidines à basse température : passage aux thioamides.* Note (*) de MM. **Pierre Reynaud**, **Robert-C. Moreau** et **Pierre Fodor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

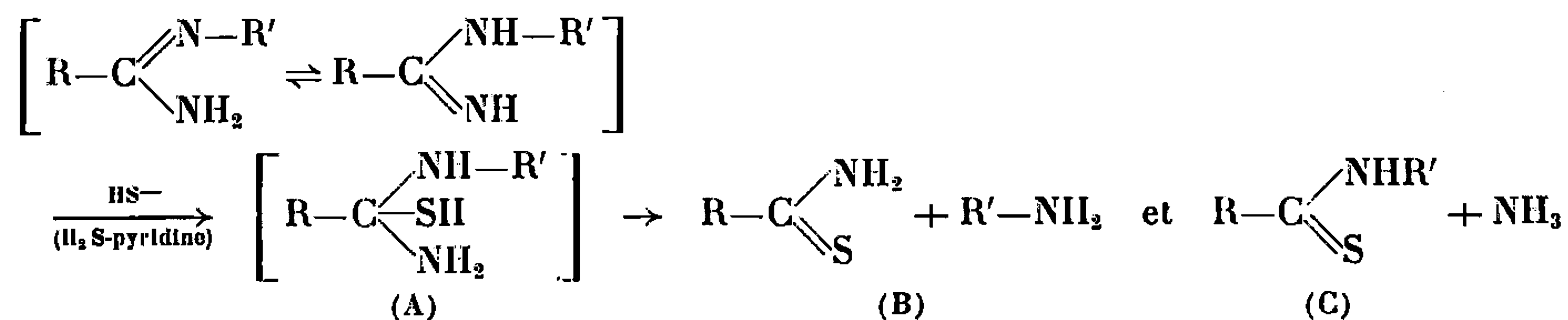
Étude de l'action de l'hydrogène sulfuré sur quelques amidines diversement substitutées à l'azote dans les séries acétique et phénylacétique. Application à la préparation des thioamides non substitués.

La transformation des amidines bases en thioamides sous l'action de l'hydrogène sulfuré a été signalée par Bernthsen ([1]) en 1878 et, à notre connaissance, n'a été reprise qu'une fois, en 1891, par Vorländer ([2]). L'échec complet enregistré par ce dernier auteur dans le cas de deux bis-amidines N-arylsubstituées dérivées de l'acide oxalique explique sans doute l'oubli complet dans lequel est tombée cette réaction.

Si les amidines sont des composés facilement accessibles à partir des nitriles, il n'en va pas de même pour les thioamides dont les méthodes de préparation, bien que nombreuses, manquent souvent de généralité, particulièrement en série aliphatique [([3]), ([4]), ([5])]. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de la réaction que Bernthsen n'avait appliquée qu'à trois amidines de la série benzoïque. Ce travail complète, d'autre part, des recherches antérieures ([6]) sur le passage inverse des thioamides aux amidines.

Nous avons tout d'abord remarqué que la pyridine favorise l'addition de l'hydrogène sulfuré sur la double liaison C=N des amidines ([7]). Cette observation nous a permis, le plus souvent, d'opérer à froid, contrairement à Bernthsen qui fait passer l'hydrogène sulfuré dans les amidines fondues, entre 135 et 165° suivant les cas. L'intérêt de cette modification est évident si l'on se rappelle que les amidines bases sont en général décomposées par la chaleur, particulièrement celles de la série aliphatique dans lesquelles le groupe fonctionnel n'est pas stabilisé par résonance avec un noyau aromatique. Le premier temps de la réaction est une addition de l'hydrogène sulfuré sur l'amidine. Elle débute probablement par une attaque nucléophile du carbone du groupe fonctionnel par un anion sulfhydryle HS^- (dont la formation est favorisée par la pyridine) et se termine par la fixation d'un proton sur l'atome d'azote doublement lié au départ et devenu transitoirement centre négatif (A). Dans le cas d'une amidine monosubstituée, la suite de la réaction consiste en l'élimination de l'un ou l'autre des atomes d'azote, sous forme d'une molécule

d'ammoniac ou d'amine : elle conduit en général à un mélange des deux thioamides, substitué et non substitué :



Nous nous sommes limités à deux séries d'amidines diversement substituées à l'azote, acétique et phénylacétique, qui nous paraissent compléter l'étude de Bernthsen et, d'autre part, présentent l'avantage de fournir des mélanges de thioamides facilement séparables.

La variété des substituants choisis nous a permis de dégager quelque peu le rôle joué dans leur élimination par leur encombrement stérique et par la basicité de l'amine correspondante. Nous avons observé que, dans cette réaction, la N_1, N_1-diéthylacétamidine ne conduit qu'au thioamide non substitué; le même fait se retrouve avec les N_1, N_1-diéthylpropionamidine et butyramidine, ce qui nous a permis d'obtenir les deux thioamides correspondants, thiopropionamide et thiobutyramide, fort mal décrits jusqu'ici.

D'une manière générale, les amidines N-arylsubstituées réagissent plus facilement que les amidines N-alcoylsubstituées (*voir* tableau), la réaction étant pratiquement complète à froid dans la plupart des cas. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus en séries acétique et phénylacétique montre que, à substituant identique, la réaction est plus facile dans la seconde.

Dans quelques cas, nous n'avons isolé que le thioamide non substitué (réactions IX, X, XI, XIV en série phénylacétique et VII en série acétique). Dans tous les autres, nous avons obtenu un mélange en proportions variées des thioamides (B) et (C).

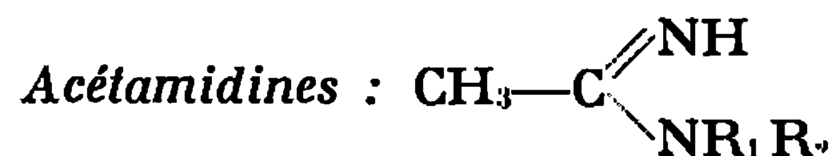
Le tableau résume les résultats enregistrés avec quatre acétamidines N-arylsubstituées. Ces résultats mettent en évidence le rôle favorable de la basicité du radical aminé sur son élimination, ce qui se traduit par l'augmentation du rendement en thioamide non substitué. Mais ce facteur n'est pas le seul, sinon le départ d'ammoniac devrait l'emporter dans tous ces exemples, ce qui conduirait essentiellement à la formation du thioamide substitué. Un facteur d'ordre stérique doit donc également intervenir, pouvant même être prédominant; il rendrait compte de l'élimination constante de l'amine aromatique dans le cas des amidines N-arylsubstituées (exemples I, II, III, IV, VIII, IX) et de la plus grande facilité de la réaction notée plus haut.

Réaction de H_2S *avec les acétamidines et les phénylacétamidines substituées.*

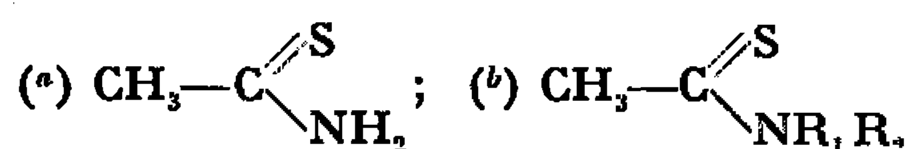
(*a*) réaction conduite à froid dans la pyridine;

(*b*) réaction dans la pyridine 1 h à froid suivie de 2 h de chauffage.

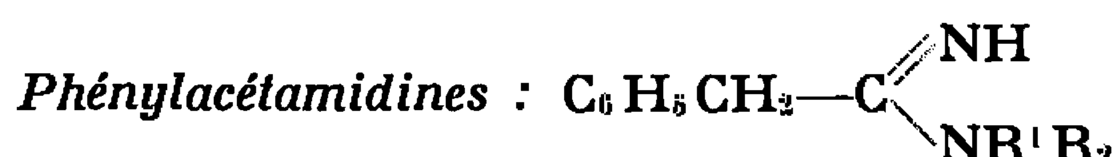
Acétamidines :



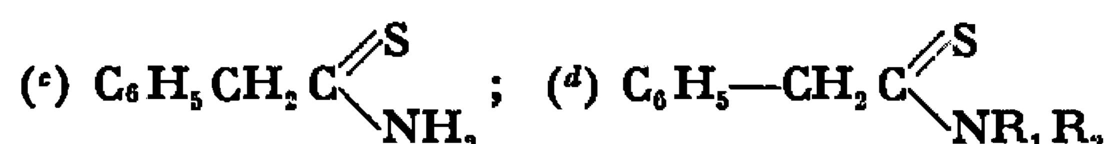
R_1.		R_2.	pKa de l'amine éliminée.	Méthode.	([a]).	([b]).	Amidine récupérée (%).
I.......	H	C_6H_5	4,60	*a*	52	46,5	0
II......	H	*p*-$CH_3C_6H_4$	5,09	*a*	53,5	39,0	0
III.....	H	*p*-$CH_3O—C_6H_4$	5,29	*a*	72,0	26,0	0
IV......	H	*p*-$Cl—C_6H_4$	3,99	*a*	20	74	0
V.......	H	*n*-C_4H_9	10,60	*b*	2–3	60–65	0
VI.....	H	*n*-C_6H_{11}	10,64	*a*	7–8	63	24
				b	6–7	64	0
VII.....	C_2H_5	C_2H_5	10,93	*b*	85	0	0



Phénylacétamidines :



R_1.		R_2.	pKa de l'amine éliminée.	Méthode.	([c]).	([d]).	Amidine récupérée (%).
VIII....	H	C_6H_5	–	*a*	55	43	0
IX.....	H	*p*-$CH_3C_6H_4$	–	*a*	69	0	28
X......	H	C_2H_5	10,63	*a*	58,3	0	36,5
XI.....	H	*n*-C_4H_9	–	*a*	89,5	0	7
XII....	H	*n*-C_6H_{11}	–	*a*	63	2	13
				b	67	16	0
XIII....	H	Cyclohexyl	–	–	68	25	0
XIV....	C_2H_5	C_2H_5	–	*a*	82	0	12



Les exemples VII et XIV montrent que, lorsque la basicité et la tension stérique cumulent leurs effets dans un substituant, il se forme uniquement le thioamide non substitué. Dans ces cas, on peut même noter, en comparant les exemples V et VI avec VII, XII et XIII avec XIV, que c'est la tension stérique qui joue le rôle prépondérant, puisque la basicité des amines substituantes est comparable dans les amidines de départ.

Cependant, la série phénylacétique reste particulière, comme le montrent les résultats du tableau où l'on peut constater un renversement de pourcentage des deux types de thioamides obtenus (exemples V et XI, VI et XII). Dans les deux séries d'amidines, il n'y a qu'un exemple commun où la réaction conduit seulement au thioamide non substitué : celui des N_1, N_1-diéthylamidines. Voulant rechercher si cette observation est

générale, nous l'avons étendue avec succès aux N_1, N_1-diéthylpropionamidine et butyramidine; nous l'appliquons également à la préparation de thiovaléramide et de quelques autres thioamides aliphatiques simples non encore décrits.

Nous avons de plus reconnu qu'il n'est pas nécessaire de distiller les N_1, N_1-diéthylamidines bases pour les purifier : il est possible d'utiliser les amidines bases brutes facilement obtenues par addition de la diéthylamine sur les nitriles [8]. Évitant la décomposition éventuelle des amidines bases par la chaleur, ce mode opératoire rend très rapide le passage des nitriles aux thioamides en série aliphatique, dans laquelle la fixation d'hydrogène sulfuré sur les nitriles en présence de base ne se fait pas (à l'exception de l'acétonitrile).

(*) Séance du 19 septembre 1966.

(1) A. Bernthsen, *Ann. Chem. und Pharm.*, 192, 1878, p. 29.
(2) Vorländer, *Ber.*, 24, 1891, p. 803.
(3) R. N. Hurd et G. Delamater, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 45.
(4) E. Emmet Reid, *Organic Chemistry of bivalent Sulfur*, IV, p. 45.
(5) W. Walter et K. D. Bode, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 517.
(6) P. Reynaud, R. C. Moreau et Nguyen Hong Thu, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2540.
(7) P. Reynaud et R. C. Moreau, *Bull.*, 1964, p. 3000.
(8) P. Oxley et W. F. Short, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 147.

(Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Isomérisations catalytiques d'oléfines dans la série du méthyl-2 bicyclo-(2.2.2) octane.* Note (*) de MM. Michel Blanchard et Gérard Joachimsmann, transmise par M. Paul Pascal.

L'isomérisation en phase vapeur à 250°C sur SiO_2-P_2O_5, du méthylène-2 bicyclo-(2.2.2) octane, et du méthyl-5 bicyclo-(2.2.2) octène-2 se fait par l'intermédiaire des méthyl-1, méthyl-2 et méthyl-3 bicyclo-(3.2.1) octènes, qui se réarrangent ensuite en méthyl-2 et méthyl-3 bicyclo-(3.3.0) octènes, puis en hexahydro-2.3.4.5.6.7 indène. La déshydratation catalytique de l'hydroxyméthyl-2 bicyclo-(2.2.2) octane, sur alumine, permet d'obtenir avec une meilleure sélectivité, les méthyl-bicyclo-(3.2.1) octènes.

Nous avons poursuivi l'étude précédemment décrite [1] sur l'isomérisation du méthyl-5 bicyclo-(2.2.2) octène-2 (I) (mélange endo, exo) et du méthylène-2 bicyclo-(2.2.2) octane (II), en suivant la réaction, pour isoler les intermédiaires permettant de mieux connaître le mécanisme de cette réaction.

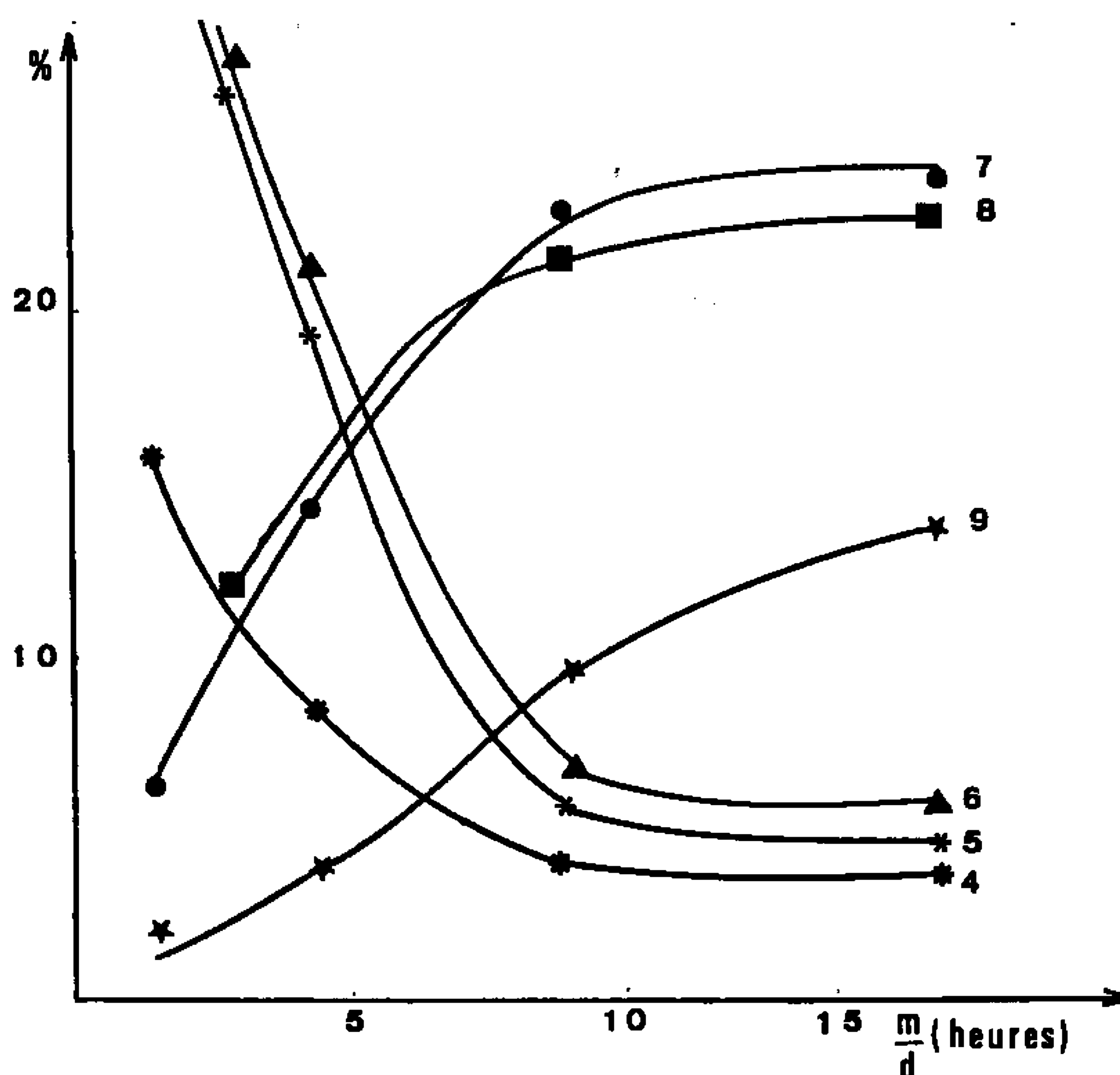
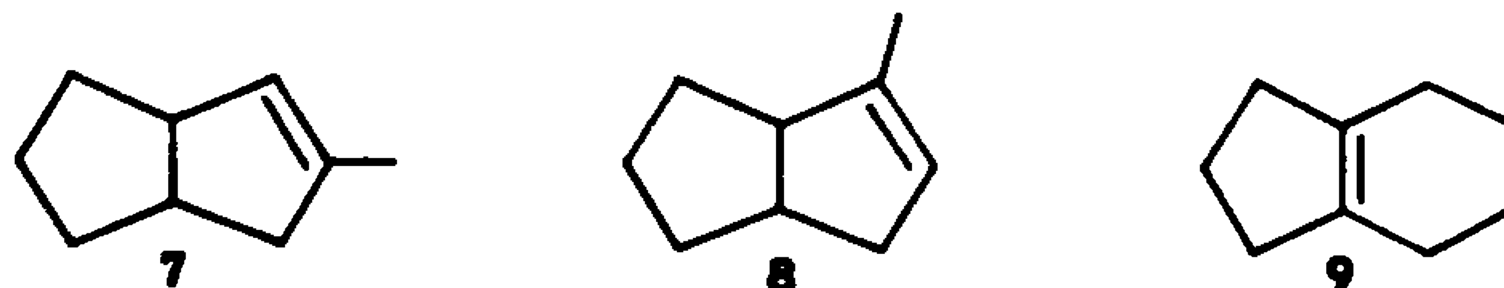


Fig. 1.

La réaction a été effectuée à 200 et 250° sur un catalyseur SiO_2-P_2O_5 et la composition du catalysat, après élimination des polymères, a été suivie en fonction du rapport *m*/*d* (*m*, masse de catalyseur en grammes : *d*, débit d'hydrocarbure en grammes heure^{-1}). La figure 1 donne l'analyse de tels mélanges obtenus à partir de l'oléfine (II) et à 250°C : ce graphique,

où ne sont représentés que les hydrocarbures insaturés, montre que (II), s'isomérise très rapidement (il n'y a pratiquement plus d'oléfine initiale pour *m/d* supérieur à 0,1) en trois structures notées (4), (5) et (6), qui se transforment ensuite en trois autres hydrocarbures (7), (8) et (9) dont nous avons d'abord précisé la formule, connaissant déjà le squelette carboné ([1]). L'isomérisation de (I), (mélange endo et exo) se déroule de façon identique, mais elle est plus lente.

L'isomère (7) est le méthyl-3 bicyclo-(3.3.0) octène-2 (R. M. N. : 1 proton vinylique à $\delta = 5{,}10$ p. p. m., 1 groupe $—CH_3$ allylique à $\delta = 1{,}70$ p. p. m.); l'isomère (8) est le méthyl-2 bicyclo-(3.3.0) octène-2 dont nous avons, en outre, fait la synthèse à partir de bicyclo-(3.3.0) octanone-2 et d'iodure de méthylmagnésium. L'isomère (9) est l'hexahydro-2.3.4.5.6.7 indène, comme le montre l'existence d'une raie Raman à 1673 cm^{-1}, l'absence de protons vinyliques dans le spectre de R. M. N. et l'hydroxylation par l'acide performique en un diol connu ([2]).



La détermination des structures intermédiaires (4), (5) et (6), nécessitait leur isolement de mélanges obtenus à des temps de contact plus faibles (*fig.* 1). Nous les avons cependant préparées avec une meilleure sélectivité, en déshydratant à 380°C l'hydroxyméthyl-2 bicyclo-(2.2.2) octane sur une alumine « Péchiney » en billes (3 à 5 mm de diamètre). Les résultats obtenus avec 25 g de catalyseur sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

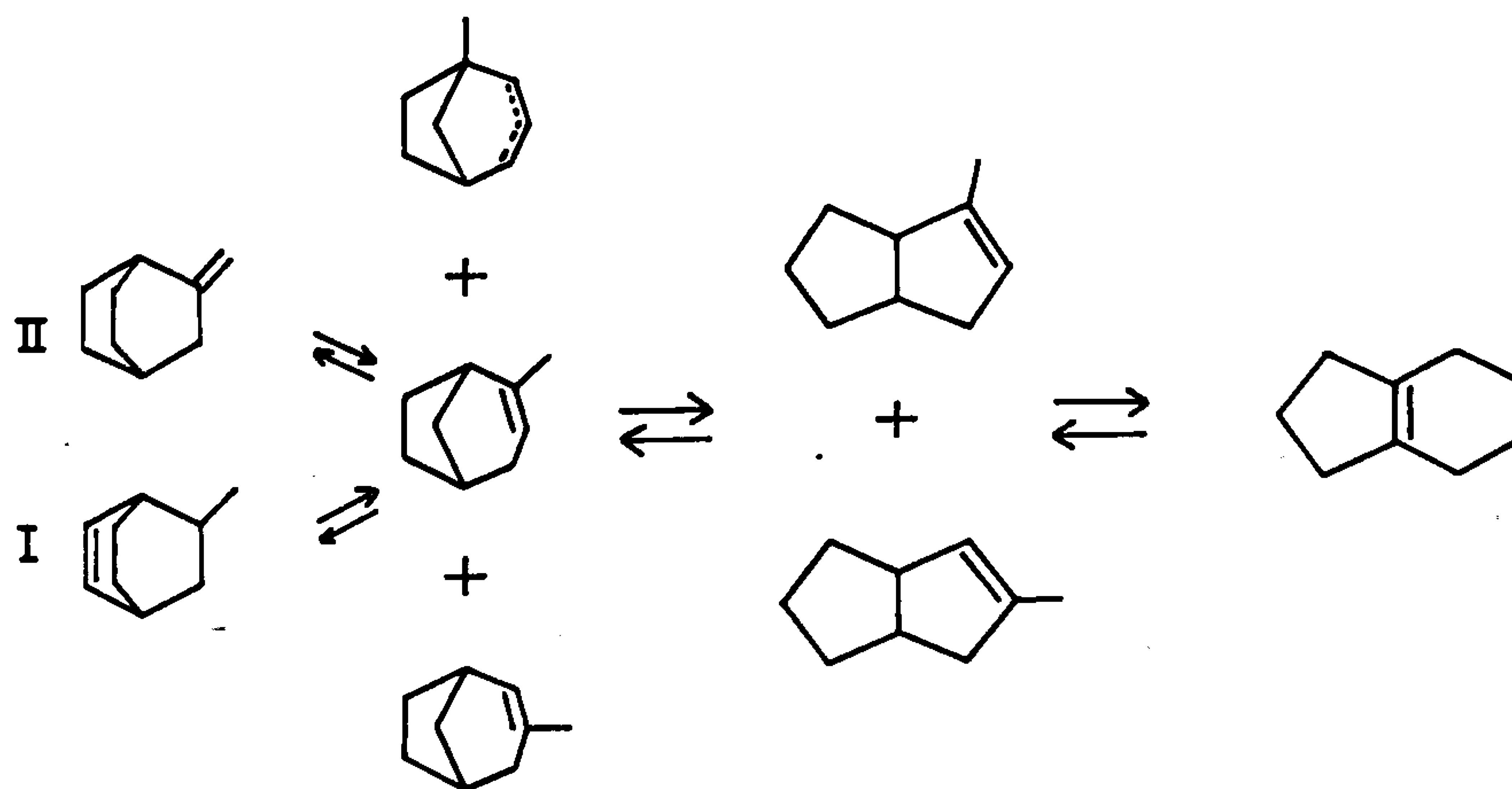
	% d'oléfines.					
Quantité d'alcool injectée.	Méthyl-2 (bicyclo-2.2.2) octène-2.	(4).	(5).	(6).	X.	Y.
25 g.....	7,5	23,4	16,3	21,5	10,6	6,1

Les produits X et Y ont vraisemblablement des structures obtenues par agrandissement de cycle ([3]). Le complément à 100 est constitué d'hydrocarbures, en quantités trop faibles pour être séparés.

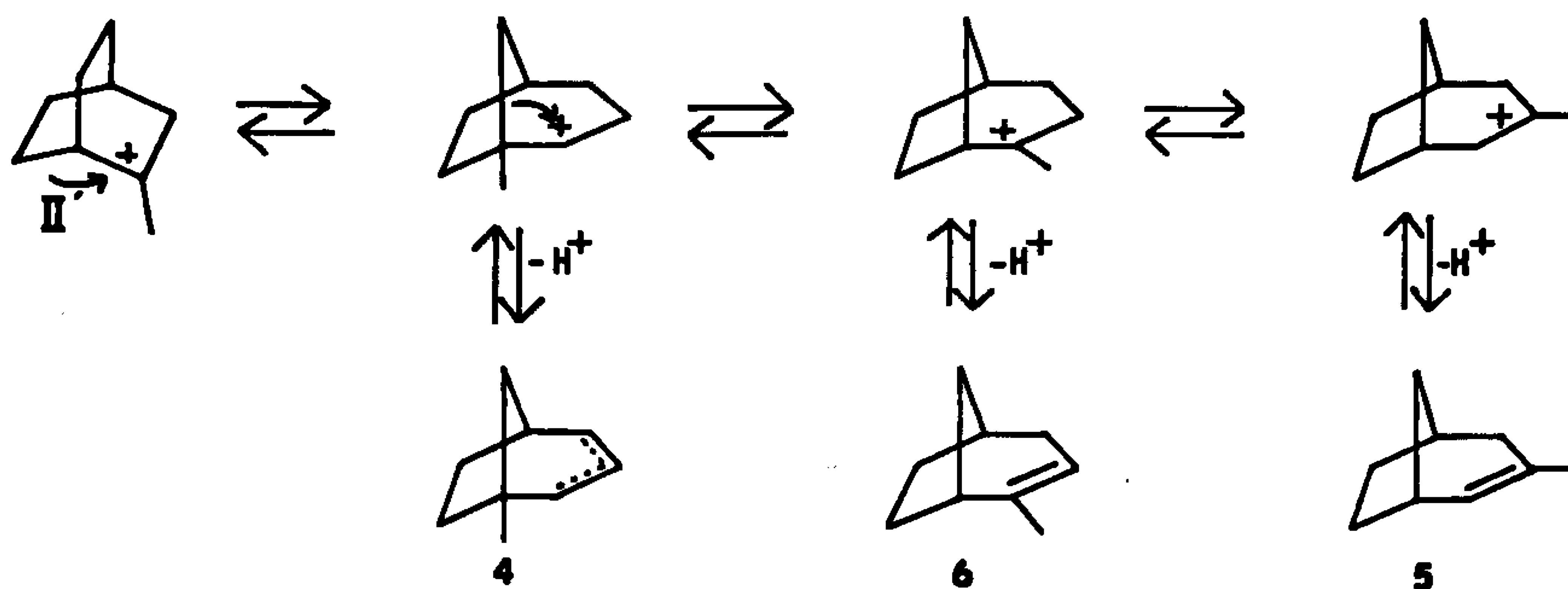
Nous avons isolé chacune des trois oléfines (4), (5) et (6) qui sont bien identiques par leur spectre infrarouge et de R. M. N. à celles obtenues dans l'isomérisation de (I) et (II). Il est apparu que (4) est un mélange de méthyl-1 bicyclo-(3.2.1) octène-2 et méthyl-1 bicyclo-(3.2.1) octène-3.

Les oléfines (5) et (6) sont respectivement les méthyl-3 et méthyl-2 bicyclo-(3.2.1) octène-2, obtenus aussi par synthèse à partir des bicyclo-(3.2.1) octanones correspondantes et d'iodure de méthylmagnésium.

Le schéma suivant, rend compte de ces isomérisations, qui peuvent

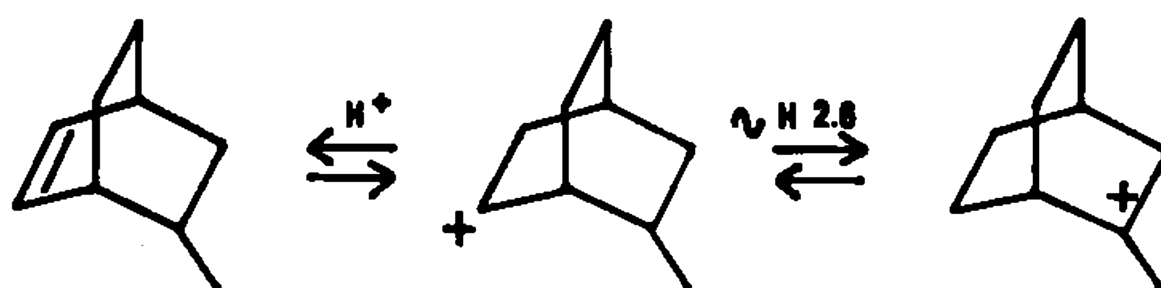


s'expliquer par des réarrangements de carbocations. Ainsi l'isomérisation de (II) se ferait par l'intermédiaire de l'ion (II').

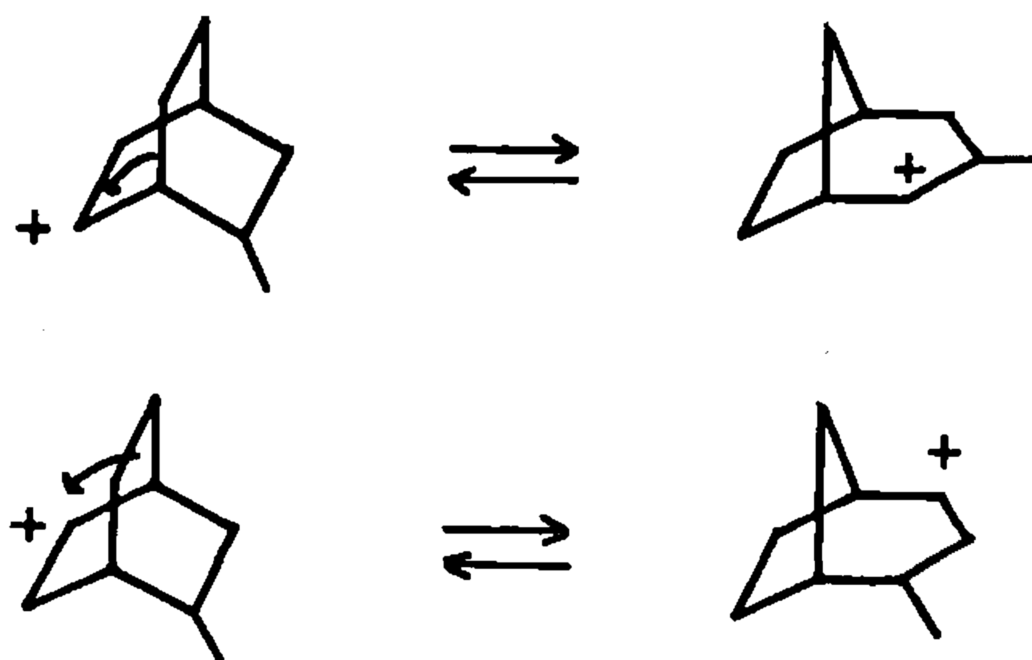


Le passage 5 ⇌ 6 est très rapide puisque les deux hydrocarbures apparaissent presque simultanément. Il peut se faire, soit par saut du groupe $-CH_3$, soit par déplacements de la charge positive et pivotements du pont méthylénique.

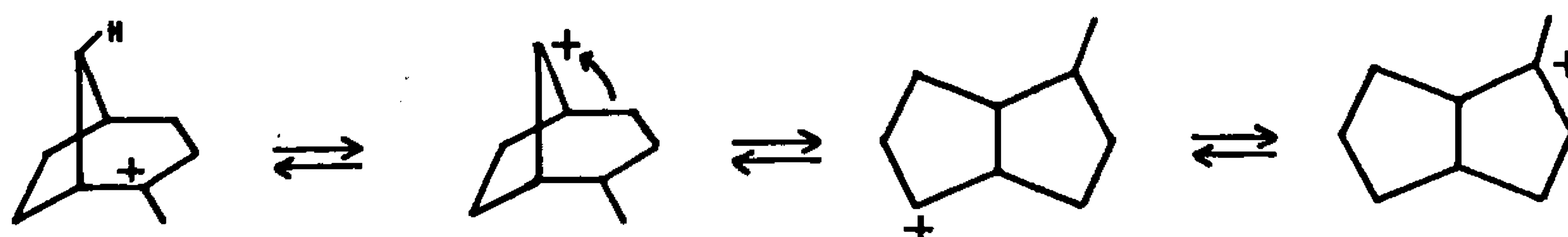
L'isomérisation de (I) peut se faire par l'intermédiaire du carbocation (II') :



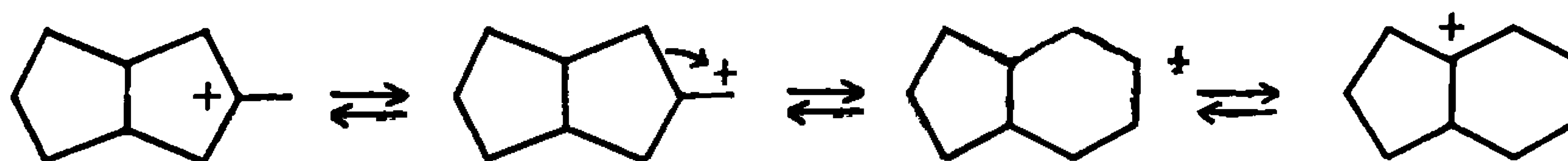
ou du carbocation (I′) :



Enfin le passage au système méthyl-(3.3.0) octanique ferait intervenir un saut d'ion hydrure, suivi d'un réarrangement de Wagner-Meerwein ; par exemple :



Le système indanique se formant par agrandissement de cycle :



Dans les conditions de réaction utilisées, la double liaison tend à être la plus substituée.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

([1]) M. Blanchard, G. Joachimsmann et Mme G. Joachimsmann, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5532.

([2]) R. Criegee, *Ber. der Chem. Ges.*, 84, 1951, p. 215.

([3]) N. A. Belikova, A. F. Plate et A. A. Bobyleva, *Zh. Organ. Khim.*, 1, 1966, p. 77.

(*Groupe de Catalyse, Laboratoire associé au C. N. R. S., Service de Chimie appliquée et Chimie de la Houille, Faculté des Sciences, 104, rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de la température sur les courbes de passivation d'un acier inoxydable* 18-8 *en milieu sulfurique*. Note (*) de MM. **Roger-J. A. Potvin** et **Michel Voinov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes potentiocinétiques d'un acier 18-8 ont été tracées en prenant comme variable la température. Ces courbes mettent en évidence trois potentiels différents au cours de la dépassivation. Le logarithme des courants critiques de passivation et de dépassivation varient linéairement avec l'inverse de la température et présentent des analogies avec la variation, en fonction de la température, de la vitesse d'adsorption de O_2 sur un acier AISI-304.

La variation du logarithme de la vitesse d'adsorption de l'oxygène par un acier AISI-304, en fonction de l'inverse de la température absolue,

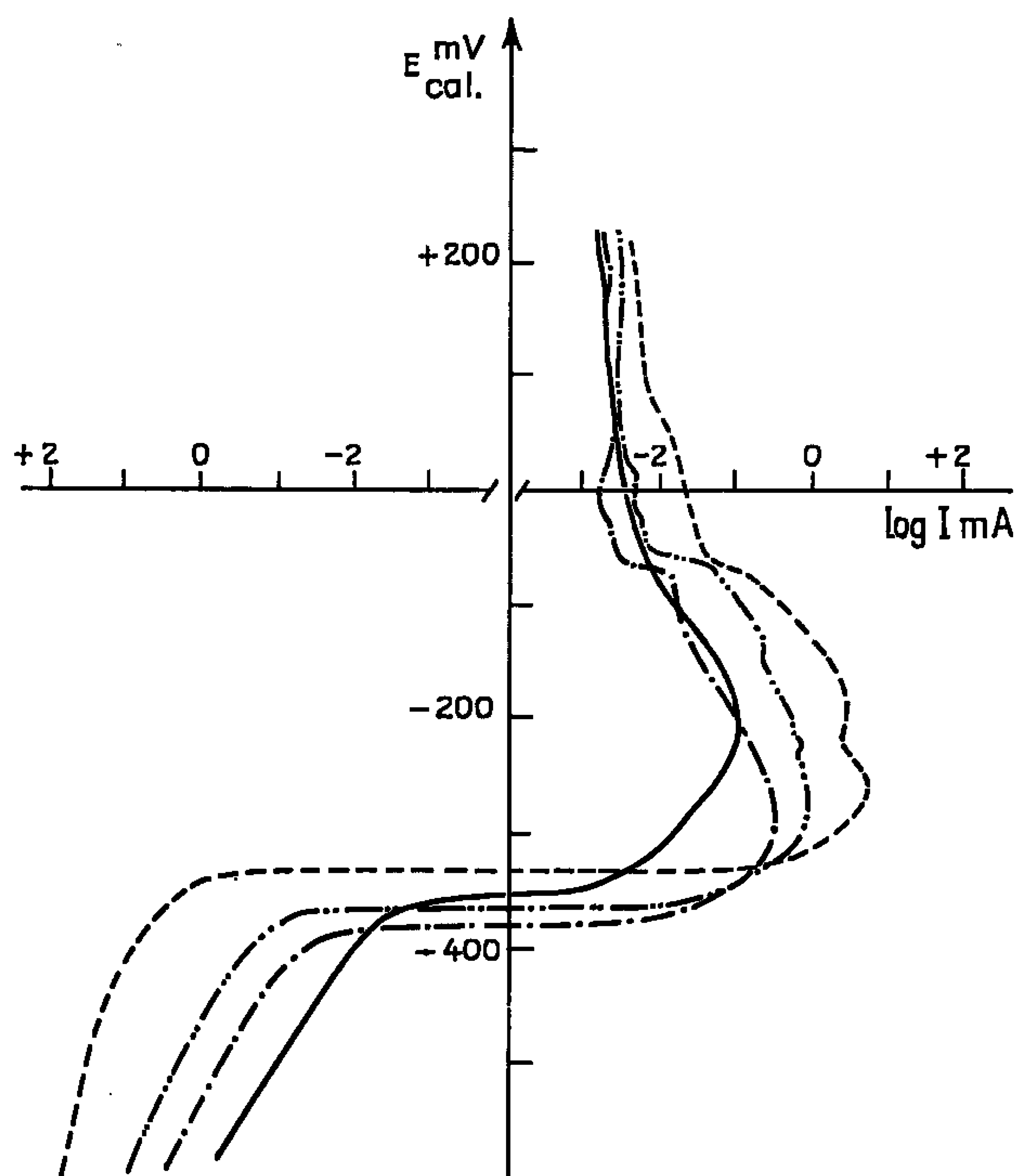


Fig. 1. — Courbe potentiocinétique d'un acier inoxydable 18-8 dans H_2SO_4 5 N. Exploration de — 600 à + 200 mV/calomel à la vitesse de 20 mV/mn.
——— 3°C; —·— 40°C; —··— 75°C; - - - - - 85°C.

se présente sous forme de deux droites de pentes différentes [1]. Pour des températures inférieures à 0°C, la pente est de 0,3 kcal/mole. Ceci montrerait qu'à basse température O_2 serait réellement adsorbé alors qu'à des températures plus élevées, il y aurait formation d'oxydes.

Comme la passivation des éléments de transition de la première période ainsi que de leurs alliages a été attribuée d'une part à l'adsorption d'oxygène [2] et d'autre part à la formation d'oxydes [3], il est intéressant de voir quelle est l'influence de la température sur les courbes de passivation et de les comparer aux résultats trouvés dans le cas de l'adsorption de O_2.

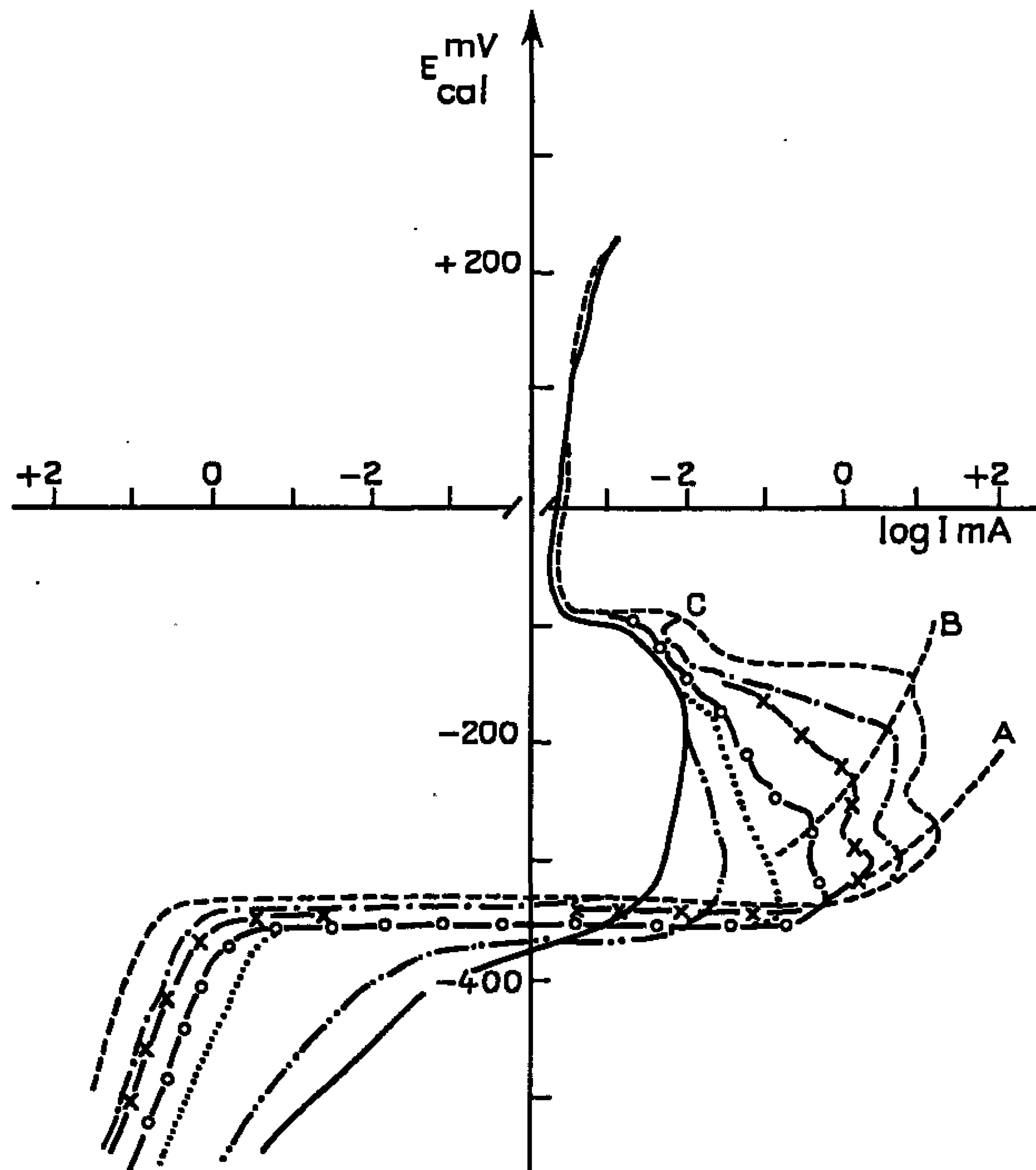


Fig. 2. — Courbe potentiocinétique d'un acier inoxydable 18-8 dans H_2SO_4 5 N. Exploration de + 200 à — 600 mV/calomel; vitesse d'exploration : 20 mV/mn.

——— 3°C; —··— 25°C; ······ 35°C; —○— 50°C; —×— 60°C; —.— 75°C; - - - - - 85°C.

Nous avons utilisé un acier 18-8 (Cr : 17,96 %; Ni : 9,47 %; C : 0,07 %; Cu : 0,1 %; Mn : 1 %; Si-Mo : 0,5 %). L'électrolyte était constitué d'acide sulfurique à 20 % (pH — 0,1), dans lequel barbotait de l'azote. Les essais ont porté sur un domaine de température s'étendant de 0 à 90°C. Pour chaque température, le potentiel d'électrode, fixé à l'aide d'un potentiostat électronique, variait de — 600 à — 200 mV/calomel et retour, à une vitesse de 20 mV/mn. Les courbes E(log I) étaient enregistrées directement. L'électrode en acier inoxydable était monté dans un support en téflon et sa surface active était de 0,3 cm².

Lorsque le potentiel croît de — 600 à — 200 mV/calomel, la température a pour effet d'augmenter le courant critique de passivation (*fig.* 1).

Alors qu'à température ordinaire il est difficile de déterminer un potentiel de passivation, les courbes, à partir de 40°C, présentent aux environs de — 75 mV/calomel, une diminution nette du courant.

Lorsque le potentiel d'électrode décroît de — 200 à — 600 mV/calomel (*fig.* 2), on remarque tout d'abord que le courant de passivation ne dépend pas de la température. Les courbes mettent en évidence trois potentiels

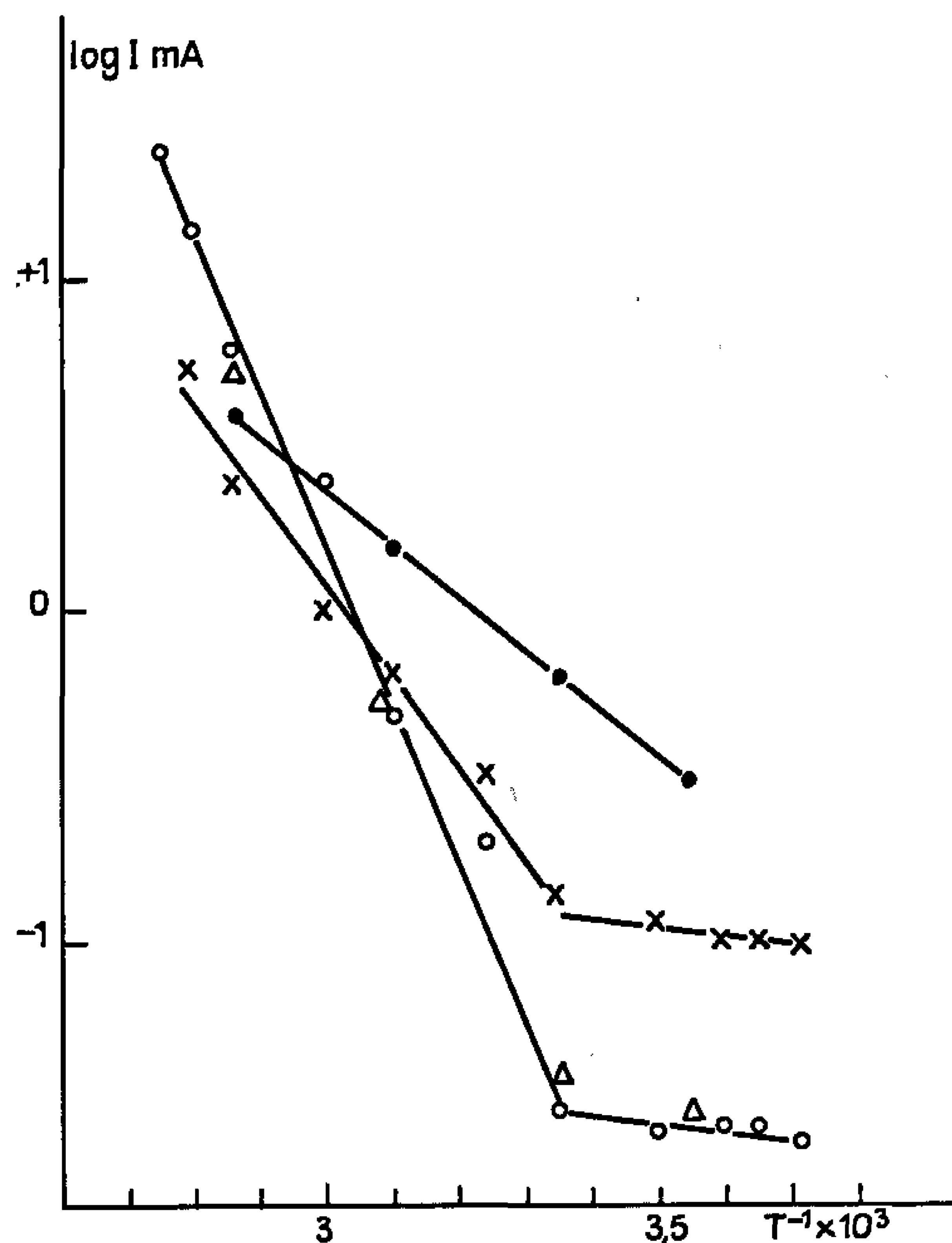


Fig. 3. — Variation du courant critique de passivation en fonction de la température.

×	Exploration de	— 600 à + 200 mV/calomel	à	20 mV/mn;
○	»	+ 200 à — 600	»	20 » ;
●	»	— 600 à + 200	»	200 » ;
△	»	+ 200 à — 600	»	200 » .

distincts que nous avons désignés par A, B et C. Le potentiel C ne dépend pas de la température. Les potentiels B et A varient avec la température ainsi que les courants critiques qui leur correspondent, I_c^A et I_c^B (ces deux courants sont sensiblement égaux). Pour des températures inférieures à 55°C, le courant critique de passivation mesuré lorsque le potentiel d'électrode varie de — 600 à — 200 mV/calomel est supérieur à I_c^A et I_c^B (*fig.* 3). A plus haute température I_c^A et I_c^B sont supérieurs au courant critique de passivation.

L'influence de la température sur la passivation des métaux a été très peu étudiée [(4), (5)]. L'existence du changement de pente sur la figure 3,

aux environs de la température ordinaire, montre que la température est un facteur dont il faut tenir compte pour la bonne reproductibilité des courbes de passivation. Les expériences ont été refaites pour une vitesse de variation du potentiel d'électrode de 200 mV/mn. Dans ces conditions, le courant critique de passivation est supérieur (*fig.* 3), mais I_c^A et I_c^B ne sont pas changés.

En phase vapeur, on sait qu'à basse température O_2 est adsorbé sous forme d'un film amorphe très protecteur. A des températures plus élevées, le film amorphe se transforme en oxyde cristallin en même temps qu'il perd un peu de son pouvoir protecteur. On note que le courant critique de passivation ainsi que I_c^A et I_c^B varient de la même façon que la vitesse d'adsorption de O_2. En plus du changement de pente à température ambiante, on note que la pente de la courbe log I_c^A ou $I_c^B(I/T)$ est de 22 kcal lorsque la température est supérieure à l'ambiante, et supérieure à 1 kcal pour les températures plus basses. L'énergie d'activation d'adsorption de O_2 sur un acier 18-8 est de 25 kcal au-dessus de l'ambiante et de 0,3 kcal en dessous. Pour les potentiels croissants, la pente de log $I_c(I/T)$ n'est que de 11 kcal mais elle augmente lorsque la vitesse d'exploration du potentiel diminue. Il est donc possible que la passivation soit due à basse température à la formation d'un film amorphe d'oxygène adsorbé qui se transforme en oxyde moins protecteur aux températures supérieures à l'ambiante. Les trois potentiels A, B et C montreraient que cet oxyde est complexe.

(*) Séance du 5 septembre 1966.

(1) N. A. Nielsen et T. N. Rhodin Jr, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 707-716.

(2) H. H. Uhlig, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 700-707.

(3) U. R. Evans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, 2e éd., Arnold, Londres, 1947.

(4) G. Okamoto, H. Kobayeshi, N. Sato et M. Nagayma, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 775-782.

(5) G. R. Myers, W. B. Crow, F. H. Beck et R. K. Saxer, *Corrosion*, 22, n° 2, 1966, p. 32.

(Département de Métallurgie, Université Laval, Québec, 10.)

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Contribution à l'étude de la germination des couches minces.* Note (*) de MM. **Guy Perny** et **Paul Van Den Berghe**, présentée par M. Jean Lecomte.

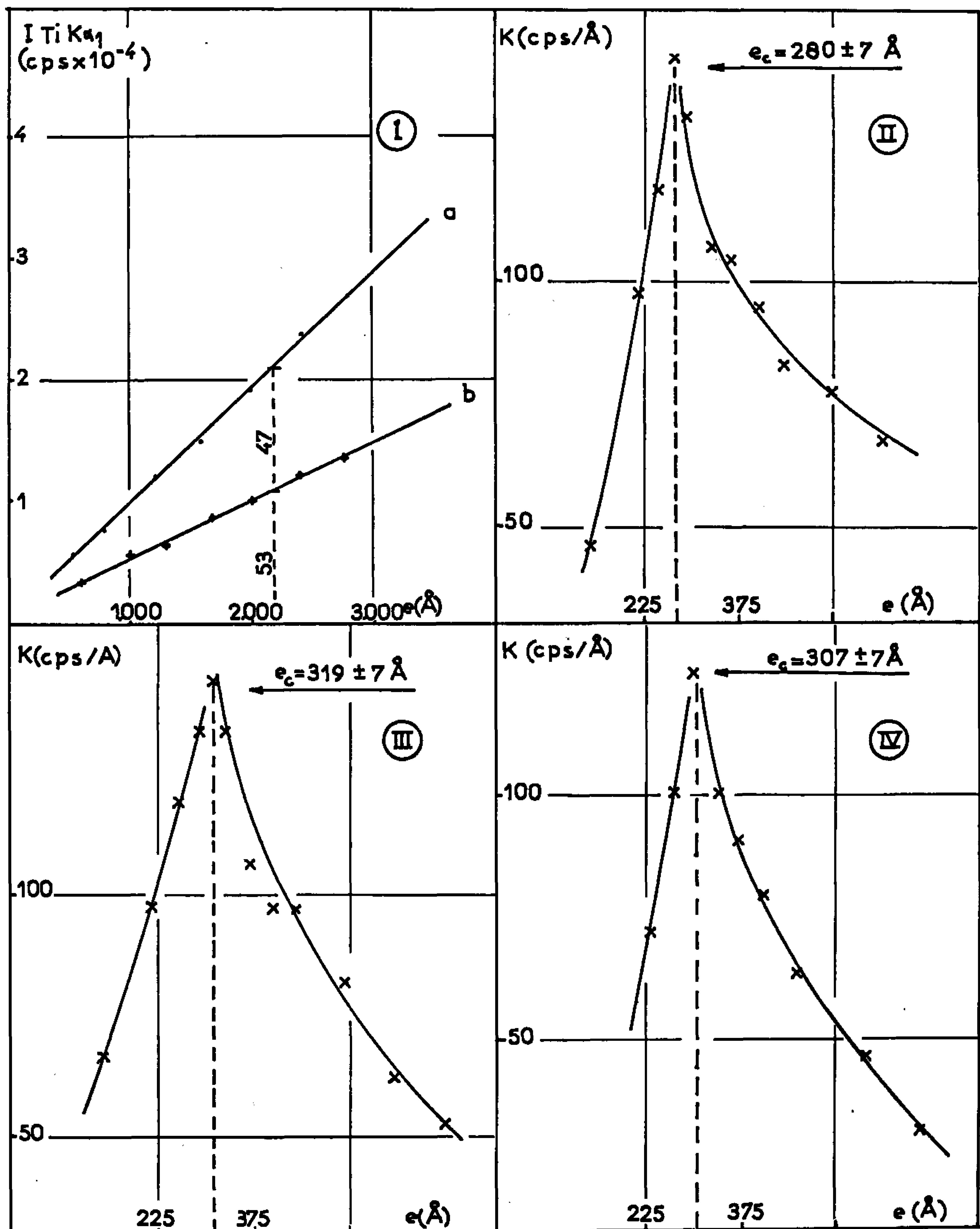
La fluorescence des rayons X permet de mettre en évidence des phénomènes propres à la germination des couches minces, lorsque celles-ci peuvent être obtenues de manière reproductible. On peut définir à ce sujet un coefficient de corrélation dont la valeur maximale est caractéristique du couple couche mince-support. On donne des applications au titane et à ses oxydes.

Introduction. — Les couches minces de métaux et d'oxydes métalliques déposées sur des substrats étrangers suivent des processus de croissance que de nombreux auteurs ont déjà tenté d'expliquer [([1]), ([2])]. A l'appui des théories proposées nous voudrions montrer comment la mise en corrélation des intensités de fluorescence TiK_{α_1} émises par des couches minces, avec leurs épaisseurs matérielles, peut autoriser l'identification de variations de densité et de changements de la structure granulaire de ces couches, au cours de l'évolution de leur croissance. Dans cette Note nous étudions des couches minces de titane et d'oxydes de titane déposées sur des supports en verre, silice et aluminium. Nous considérons deux domaines d'épaisseurs : le premier se rapporte aux épaisseurs < 500 Å et concerne la mise en évidence de phénomènes de germination sur le support; le second est relatif aux épaisseurs comprises entre 500 et 3 000 Å et intéresse l'étude des changements dans la composition chimique des couches d'oxydes.

Préparation des couches. — Celles-ci sont obtenues par condensation de plasmas froids à *vitesses de déposition constantes* ([3]); *elles ont de ce fait des textures et compositions chimiques reproductibles.* La condensation de plasmas (Ti, A, O)* à faible concentration d'oxygène conduit à la formation de couches minces constituées d'un mélange de TiO_2 et Ti_2O_3. En utilisant des plasmas (Ti, A)* *en « principe » exempts d'oxygène*, les dépôts de titane métallique obtenus, ne contiennent que des « traces » d'oxyde dont on explique la présence par les phénomènes de désorption ([4]).

Mesure des épaisseurs. — Les épaisseurs de couches < 500 Å ont été déterminées par microscopie interférentielle par réflexion. Pour des épaisseurs inférieures, cette méthode n'est plus applicable. Cependant, en utilisant des vitesses de déposition constantes, égales respectivement à 75 Å/mn pour un plasma (Ti, A)*, et 60 Å/mn pour un plasma (Ti, A, O)* il est possible d'obtenir des épaisseurs reproductibles [([3]), ([7])]. Leur évaluation est basée sur la fait que l'émission d'un rayonnement de fluorescence X est directement proportionnelle à la masse du dépôt (*fig.* 1). Cette circonstance autorise, par conséquent, une représentation de l'épaisseur « matérielle » des couches minces. Dans le cas des oxydes les intensités TiK_{α_1} mesurées,

dépendront simultanément, de la composition chimique des oxydes, de la densité des couches et de leur coefficient de remplissage, indépendamment d'autres paramètres tels que les effets interéléments et le déplacement chimique de la discontinuité K.



I. Variation du coefficient de corrélation avec la composition chimique du dépôt :
a, Ti sur SiO_2;
b, TiO_2 sur SiO_2.

II. Épaisseur caractéristique du couple titane/aluminium.

III. Épaisseur caractéristique du couple titane/verre.

IV. Épaisseur caractéristique du couple titane/silice.

CONDITIONS D'ANALYSE. — Le rayonnement TiK_{α_1} issu de l'échantillon est diffracté par un cristal de pentaérythrite et son intensité mesurée par un compteur à flux gazeux. On obtient une erreur relative $\Delta I/I < 0,8\ \%$ dans les conditions expérimentales adoptées.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES. — La loi de variation de l'intensité émise par une couche mince en fonction de son épaisseur est donnée par l'expression ([5]) :

$$I = \frac{bI_0}{\mu\rho}(1 - \exp^{-\mu\rho e})$$

(b, facteur de conversion de l'énergie rayonnante; I_0, intensité du rayonnement; ρ, densité; μ, coefficient d'absorption; e, épaisseur). On peut encore écrire $I = I_\infty(1 - \exp^{-Be})$. Les valeurs de I_∞ et B permettent de définir une épaisseur limite x_L pour laquelle $I = I_\infty/2$. Pour des épaisseurs $< x_L$ on prendra les deux premiers termes du développement de Mac Laurin. Nous trouvons ainsi :

	I_∞ (coups/s).	x_L (Å).
TiO_2	302 676	∼ 20 000
Ti	306 064	∼ 10 000

Nos épaisseurs sont $< x_L$ et autorisent, de ce fait, une extrapolation linéaire de la fonction $I = f(e)$ dans le domaine considéré.

Nous écrirons dès lors $I = bI_0 e$, ou encore, en explicitant les termes

$$I = \frac{f(\lambda)}{\sin 55^\circ\, \omega_{K_{\alpha_1}} I_0}\, \mu_{0(Ti)}\, \rho\, C_{Ti}\, e \qquad (1)$$

[$f(\lambda)$, fonction d'appareil; $\omega_{K\alpha_1}$, rendement de fluorescence; $\mu_{0(Ti)}$, coefficient d'absorption du titane pour le rayonnement incident; C_{Ti}, concentration massique en titane]. Nous introduisons le coefficient de corrélation $K = bI_0$ (coups par seconde par angström).

RÉSULTATS. — Les courbes I de la figure se rapportent à des couches d'épaisseurs > 500 Å préparées à partir de plasmas (Ti, A)* et (Ti, A, O)*, condensées sur des substrats en silice. Nous observons deux valeurs différentes du coefficient de corrélation : K = 5 (coups/s Å) pour TiO_2 et 9,65 (coups/s/Å) pour le titane, ce qui met en évidence l'influence de la composition chimique des couches.

Les courbes II, III et IV de la figure montrent les variations du coefficient de corrélation K, pour des couches de titane d'épaisseurs < 500 Å, déposées sur des substrats différents. Notons que dans le cas de couches de TiO_2 déposées sur de la silice, on relève la valeur $e_c = 158 \pm 7$ Å. Ces épaisseurs caractéristiques sont imputables à la nature du substrat.

INTERPRÉTATIONS. — Nous devons considérer deux phénomènes se rapportant d'une part à la composition chimique des couches et d'autre part à leur texture.

1. *Influence de la composittion chimique.* — La diminution relative de la valeur de K lorsqu'on passe d'une couche de titane à une couche d'oxyde de titane est de l'ordre de 47 %. Or dans l'expression (1) on ne peut attribuer ce phénomène qu'aux variations de C_{Ti}, ρ et $\mu_{0(Ti)}$. Le calcul montre que la somme des variations de ces trois facteurs permet d'expliquer les résultats expérimentaux. En effet, en passant de Ti à TiO_2 nous obtenons $\Delta\mu/\mu = +1,33$ % par suite du déplacement chimique, $\Delta\rho/\rho = -5,6$ % et $\Delta C/C = -40,05$ %; soit au total 44,27 %, ce qui est assez proche de la variation observée égale à 47 %. La différence, soit environ 2,73 %, est à mettre au compte de pertes d'énergies par diffusion.

2. *Influence de la texture.* — L'existence d'un maximum du coefficient de corrélation est liée à celle d'une *épaisseur caractéristique du couple couche mince support.* — Nous pouvons attribuer ce phénomène à un réarrangement de la texture qui passerait par une phase de compacité maximale suivie d'une texture lacunaire [(1), (6)] lorsque l'épaisseur augmente.

Conclusions. — La fluorescence des rayons X, appliquée à l'étude des couches minces de métaux et d'oxydes métalliques, permet d'obtenir des données relatives à leur composition chimique et à leur texture, et de définir une épaisseur critique caractéristique du couple couche mince-support et, par conséquent, d'apporter une contribution à l'étude des problèmes de germination et de stœchiométrie.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

(1) E. F. Pocza, A. Barna et P. Barna, *Colloque international sur les Couches minces*, Budapest, avril 1965.

(2) G. Perny et B. Laville-Saint-Martin, *Colloque international sur les Problèmes fondamentaux de la Physique des Couches minces*, Göttingen, septembre 1965.

(3) P. Van Den Berghe, B. Laville-Saint-Martin, G. Perny et M. Samirant, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1750.

(4) P. Erlich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 247, 1941, p. 53.

(5) H. A. Liebhafsky, P. D. Zemany, *Anal. Chem.*, 28, 4, 1956, p. 457.

(6) G. Perny et P. Roesler, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2361.

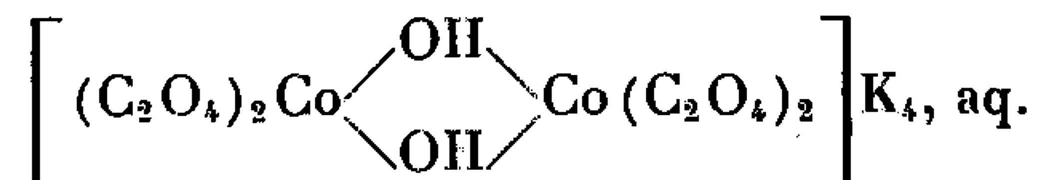
(7) P. Van Den Berghe et G. Perny, *J. Phys.* (à paraître).

(*Laboratoire de Physicochimie des Couches minces,*
3, *rue Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Application du tamisage moléculaire sur gel aux solutions de sels minéraux.* Note (*) de Mlle **Yvette Wormser**, transmise par M. Paul Pascal.

Un gel de dextrane Sephadex est utilisé dans l'étude de divers sels minéraux simples et complexes en solution aqueuse, par détermination du coefficient de distribution K_d entre la solution intérieure au gel et la solution extérieure.

L'emploi d'une colonne chromatographique remplie d'un gel de dextrane [gel Sephadex ([1])] s'avère efficace pour séparer différents sels minéraux en solution aqueuse; par exemple, la séparation d'un mélange de chlorure cobalteux et de sel de Durrant, cobaltioxalate complexe de formule



$$\left[(C_2O_4)_2Co\begin{matrix}\diagup OH \diagdown \\ \diagdown OH \diagup\end{matrix}Co(C_2O_4)_2\right]K_4,\ aq.$$

s'effectue facilement sur un gel G 10. Cette séparation peut s'attribuer, comme dans le cas des composés biochimiques pour lesquels ce produit est généralement utilisé, à la différence des dimensions moléculaires des espèces en solution.

L'étude quantitative de ce phénomène a été entreprise pour différents sels par la détermination du rapport K_d, de la concentration dans la solution intérieure au gel à la concentration de la solution extérieure.

Les essais ont été effectués par agitation d'un prélèvement du gel (préparé à l'avance dans l'eau pure) avec la solution étudiée. Une fois l'équilibre réalisé, on analyse la solution et un « reste » ([2]), c'est-à-dire le gel correspondant décanté. Un essai préalable avec un produit de poids moléculaire assez élevé pour être totalement exclu du gel permet de déterminer la proportion d'eau retenue par le gel.

Le calcul conduit à une relation simple quand on peut négliger le poids du soluté devant le poids d'eau et de Sephadex en présence. Soit en effet r le rapport du poids de soluté dans 100 g du « reste » au poids de soluté dans 100 g de la solution, et soit p la proportion de Sephadex sec dans le « reste », déterminée après lavage à l'eau et à l'alcool par séchage à 120°C jusqu'à poids constant.

En utilisant un corps exclu du gel, on obtient ainsi la proportion de Sephadex sec dans le gel $s = p/(1 - r)$; elle varie avec le degré de réticulation du dextrane, mais on constate qu'elle est pratiquement constante pour un échantillon donné; on peut admettre que cette proportion n'est pas modifiée par la présence du sel pour des solutions assez diluées.

Soient r_1 et p_1 les valeurs obtenues pour une solution et un reste dans le cas d'un sel donné; le calcul conduit pour le rapport des poids de sel

dans 100 g du gel et dans 100 g de solution à la valeur $1 - s(1 - r_1)/p_1$, d'où

$$K_d = \frac{1}{1-s}\left(1 - s\frac{1-r_1}{p_1}\right) = A - B\frac{1-r_1}{p_1},$$

A et B étant des constantes pour un type de gel donné. (Dans ces conditions on voit que la proportion de sel intervient seulement par son rapport dans les deux phases, ce qui peut simplifier l'analyse.)

Les essais effectués montrent que K_d varie peu avec la concentration pour un sel donné; ils seront repris à force ionique constante pour contrôler s'il s'agit réellement d'une constante.

Dans le gel G 10 on observe pour $CoCl_2$ à des concentrations allant de 10^{-2} à 0,18 M une valeur d'environ 0,6 alors que le cobaltitrioxalate et le sel de Durrant sont totalement exclus du gel.

L'exclusion de ces complexes n'est que partielle dans le gel G 25 qui est moins réticulé. Les sels dont l'étude a été abordée dans ce gel sont classés dans l'ordre des K_d croissants : sel de Durrant; cobaltitrioxalate de potassium; chlorure cobalteux; iodure de tétraméthylammonium et chlorure de cobaltichloropentammine (3); chlorure de sodium. (Pour le chlorure de sodium, la solubilité dans le gel est pratiquement totale.)

Pour certains sels un phénomène d'adsorption se produit, qui peut empêcher la détermination de K_d; ainsi pour le sel de Reinecke le rapport r est supérieur à 1.

Les résultats ainsi obtenus montrent que la détermination du coefficient de distribution K_d dans ce type de gel peut apporter des renseignements intéressants sur l'état des molécules en solution.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

(1) Préparé par Pharmacia, Upsala, Suède.

(2) SCHREINEMAKERS, *Z. phys. Chem.*, 11, 1893, p. 81.

(3) Une solution de ce complexe est en fait un mélange en évolution (*cf.* PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, XVIII, Masson, Paris, 1959, p. 479).

(*Laboratoire de Chimie IV*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude magnétique et structurale du germaniure de fer* Fe_3Ge *cubique*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Turbil, Georges A. Fatsea** et Mme **Yvonne Lecocq**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le composé Fe_3Ge, hexagonal lorsqu'il est préparé à température élevée, est obtenu cubique de type Cu_3Au par diffusion des éléments vers 600°C. Les caractères cristallographiques, magnétiques, le domaine de la stabilité sont étudiés. L'effet Mossbaüer révèle l'existence d'un seul type d'atome de fer.

Pendant longtemps, seules avaient été identifiées, dans le diagramme Fe-Ge, la solution solide α(Fe-Ge) et les phases $\sim Fe_2Ge$ et $FeGe_2$. Des études cristallographiques et magnétiques ont révélé l'existence d'une phase hexagonale DO_{19} ferromagnétique, de formule Fe_3Ge [(2), (3)], et d'une phase FeGe (4). Récemment une forme cubique de Fe_3Ge a été signalée (5). Nous avons voulu comparer avec précision les caractéristiques des phases Fe_3Ge cubique et Fe_3Ge hexagonale.

Les alliages Fe-Ge de composition allant de 15 à 26 % atomique de germanium, sont préparés par diffusion dans l'état solide à partir des éléments pulvérulents de grande pureté. Les mélanges sont portés à 600°C pendant deux semaines, en ampoule de silice scellée sous vide.

L'examen cristallographique révèle les faits suivants : de 20 à 23,5 % at. de germanium, se superposent aux raies caractérisant la solution solide α(Fe-Ge), les raies de la phase Fe_3Ge cubique; à 24 et 24,5 % at. de germanium, les raies de la phase cubique sont seules présentes. Dès 25 % apparaissent déjà, à côté des raies de Fe_3Ge cubique, les raies de la phase Fe_3Ge_2. Le paramètre de la maille de Fe_3Ge du type Cu_3Au est de 3,667 Å. L'analyse thermomagnétique révèle un point de Curie parfaitement réversible, situé à 488°C, ceci à condition que la température de 600°C ne soit pas dépassée au cours du cycle d'analyse. Mais si l'échantillon dépasse 600°C, il montre au refroidissement le point de Curie de 365°C caractéristique de la forme hexagonale formée à haute température. Pour obtenir de nouveau la forme cubique, à partir de la forme hexagonale, il est nécessaire d'opérer un long recuit à 600°C avant de la ramener à la température ordinaire.

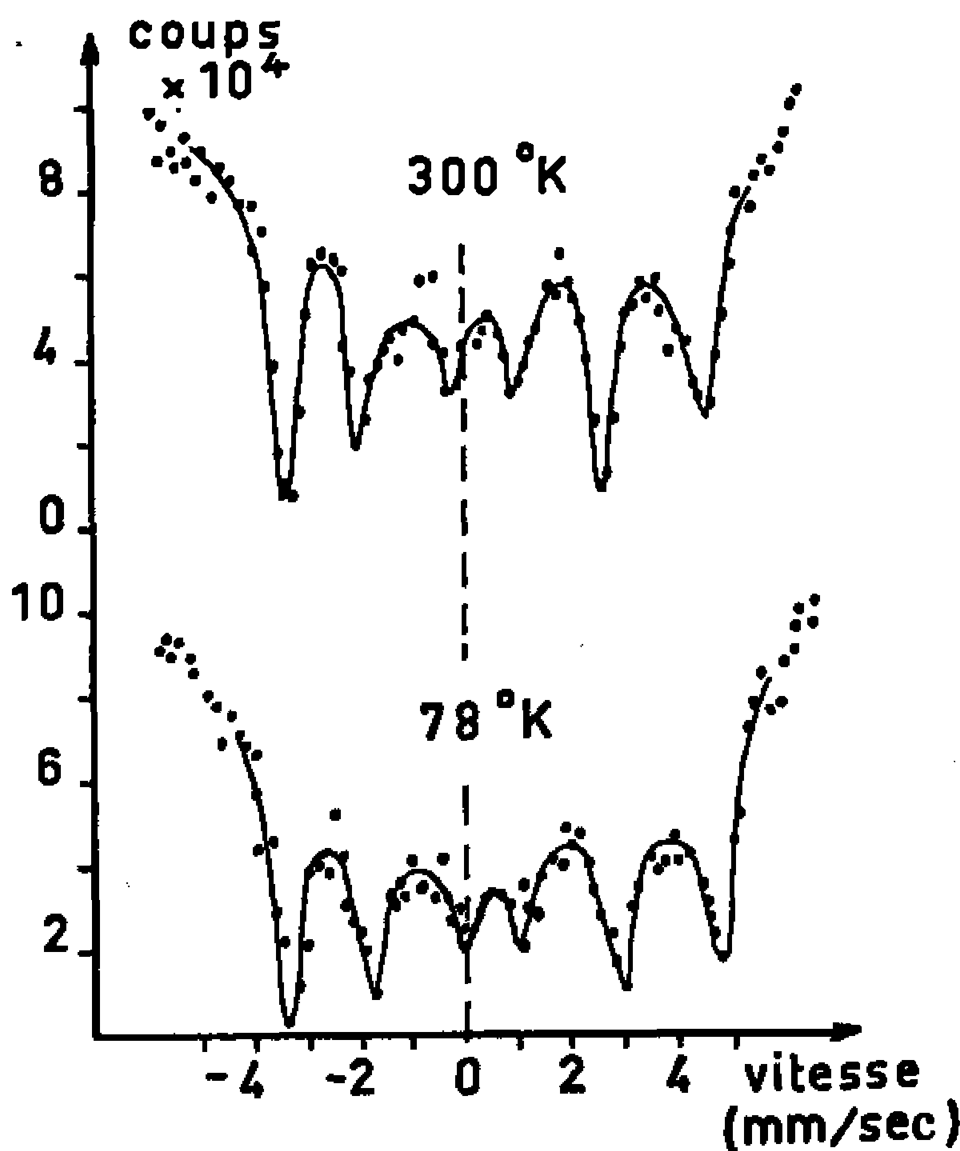
Les mesures d'aimantation à saturation montrent que dans la structure Fe_3Ge cubique, le fer a un moment légèrement supérieur à celui qu'il montre dans la structure hexagonale (2,06 au lieu de 1,90 μ_B). Ces valeurs sont inférieures à la valeur de 2,20 μ_B indiquée récemment pour le fer dans l'une ou l'autre structure (5). Le tableau I *a* permet une comparaison complète des différents résultats.

L'étude par effet Mossbaüer à la température ambiante et à la température de l'azote liquide complète nos connaissances sur l'état magnétique de la phase Fe_3Ge cubique. Le tableau I *b* permet une comparaison du déplacement isomérique δ (par rapport à un absorbant d'acier inoxydable)

et du champ interne H de cette phase avec les caractéristiques de la phase hexagonale mesurées antérieurement ([6]). On peut tirer de cette étude les renseignements suivants :

a. comme pour Fe_3Ge hexagonal, les spectres ne révèlent qu'un seul site d'atome de fer, ce qui est en accord avec la structure cristalline;

b. comme pour Fe_3Ge hexagonal, l'atome de fer de la phase cubique présente par rapport au fer métallique (phase α) une diminution du champ magnétique interne et de la densité $|\psi_S(O)|^2$ des électrons S au noyau;



Spectre Mossbaüer de Fe_3Ge cubique à 78 et 300°K.

c. l'interaction quadrupolaire est extrêmement faible ($\simeq$ 0,1 mm/s) ce qui est normal dans un réseau cristallin cubique.

TABLEAU I *a*.

Caractéristiques.	Fe_3Ge hexagonal.	Fe_3Ge cubique.	$Fe\,\alpha$.
Structure	$D0_{19}$	$L1_2$	Cubique centré
Paramètres (Å)	$a = 5,16_2$; $c = 4,20_2$	$a = 3,66_7$	$a = 2,860$
Température de Curie (°C)	365	488	768
Moment magnétique du fer (μ_B par atome de fer)	1,90	2,06	2,2
Nombre de voisins	12	12	8
Distance des voisins (Å)	2,58	2,57	2,48

TABLEAU I *b*.

δ (mm/s)	à 300°K...	0,40	0,26 + 0,02	0,15
	à 78 » ...	0,45	0,38 + 0,02	
H (kOe)	à 300 » ...	240 ± 5	250 ± 5	330
	à 78 » ...	260 ± 5	263 ± 5	

L'examen de ces résultats permet d'énoncer les remarques suivantes : si les deux phases, cubique et hexagonale, présentent des analogies (distance interatomique, nombre de voisins, champ interne), elles présentent, par contre, des différences (point de Curie, moment magnétique, déplacement isomérique). Il est intéressant de constater une évolution continue des caractéristiques magnétiques dans la suite des phases : α (Fe-Fe_3Ge cubique-Fe_3Ge hexagonale).

L'augmentation du déplacement isomérique, l'évolution du moment magnétique, s'expliquent par une modification de la structure électronique des atomes de fer du fait de la présence d'atomes de germanium. La modification apportée est visiblement plus importante dans le cas de la forme hexagonale. La différence entre les points de Curie ne peut se justifier uniquement par la faible différence des distances interatomiques. Il semble plutôt qu'ici intervienne un ordre plus grand dans la forme cubique que dans la forme hexagonale. La légère différence entre les champs internes est liée aux deux facteurs précédents : diminution de l'énergie d'échange, mise en évidence par l'abaissement du point de Curie, et diminution du moment atomique qui entraîne une diminution du terme de Fermi du champ interne.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

(1) M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill Book Company, Inc., New-York.

(2) A. K. Shtol'ts et P. V. Gel'd, *Fiz. Metallov i Metallovedenie* (U. R. S. S.), 12, 1961, p. 462.

(3) P. Lecocq, *Thèse Doctorat*, Paris, 1962 (*Ann. Chim.*, 8, nos 1 et 2, 1962, p. 85).

(4) Richardson, *Colloque international du C. N. R. S. sur les dérivés semi-métalliques*, Orsay, septembre 1965 (à paraître).

(5) K. Kanematsu et T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 1965, p. 236-242.

(6) A. Fatseas et P. Lecocq, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 107.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences d'Orsay, Essonne*
et *Laboratoire de Magnétisme
et de Physique du Solide, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue-Meudon, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la taille du cycle sur la stabilité de quelques acétyl-1 chloro-2 cyclanes.* Note (*) de Mme **Raymonde Braidy**, présentée par M. Georges Champetier.

La stabilité des acétyl-1 chloro-2 cyclanes, pour les cycles de 5 à 8 atomes de carbone, est étudiée du double point de vue de leur résistance à la déchlorhydratation à différentes températures et de leur mode de déchlorhydratation. Dans les deux cas, le facteur principal est la dimension du cycle. Les mécanismes transannulaires sont prépondérants dans la série C_8.

Les acétyl-1 chloro-2 cyclanes (I) des séries C_5 à C_8 sont produits par addition de chlorure d'acétyle sur les cyclènes en présence de chlorure stannique dans le chlorure de méthylène anhydre ([1]).

1. A pH supérieur à 7, la stabilité des cétones (I) est faible dans les quatre séries. D'où la nécessité de modifier légèrement la méthode de Earl Royals et Hendry ([1]) en neutralisant à pH 6, si l'on veut orienter la réaction vers la production des cétones (I).

A pH inférieur à 6, seul l'acétyl-1 chloro-2 cyclooctane est stable à 20°. Les autres cétones chlorées perdent une molécule d'acide chlorhydrique, dès 0°. En général, l'acide chlorhydrique éliminé s'additionne aux cyclènes. Avec le cyclohexane, il se forme ainsi 20 % de chlorure de cyclohexyle, dont le spectre infrarouge est superposable à celui du produit commercial purifié par chromatographie sur « Florisil » et homogène en chromatographie en phase vapeur (CPPV). A l'état liquide, il présente deux bandes centrées à 683 et 730 cm^{-1}, comme le mélange déjà étudié ([2]) d'isomères, à chlore axial et équatorial, en équilibre à 20°.

Avec le cyclooctène *cis* [infrarouge ([3]) : 11,2 et 13,3 μ; absence des bandes du *trans* à 11,8 et 12,6 μ], il ne se forme pas de chlorure de cyclooctyle. En outre, la proportion de chlorure d'acétyle fixé sur le cyclooctène est toujours équimolaire.

L'acétyl-1 chloro-2 cyclooctane (II) est engagé dans un complexe $\left[C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}COCH_3\\ Cl\end{matrix}\right., SnCl_4\right]$, séparable à l'état solide (aiguilles), thermiquement stable jusqu'à 180°, non dissocié à 0° dans le chlorure de méthylène anhydre.

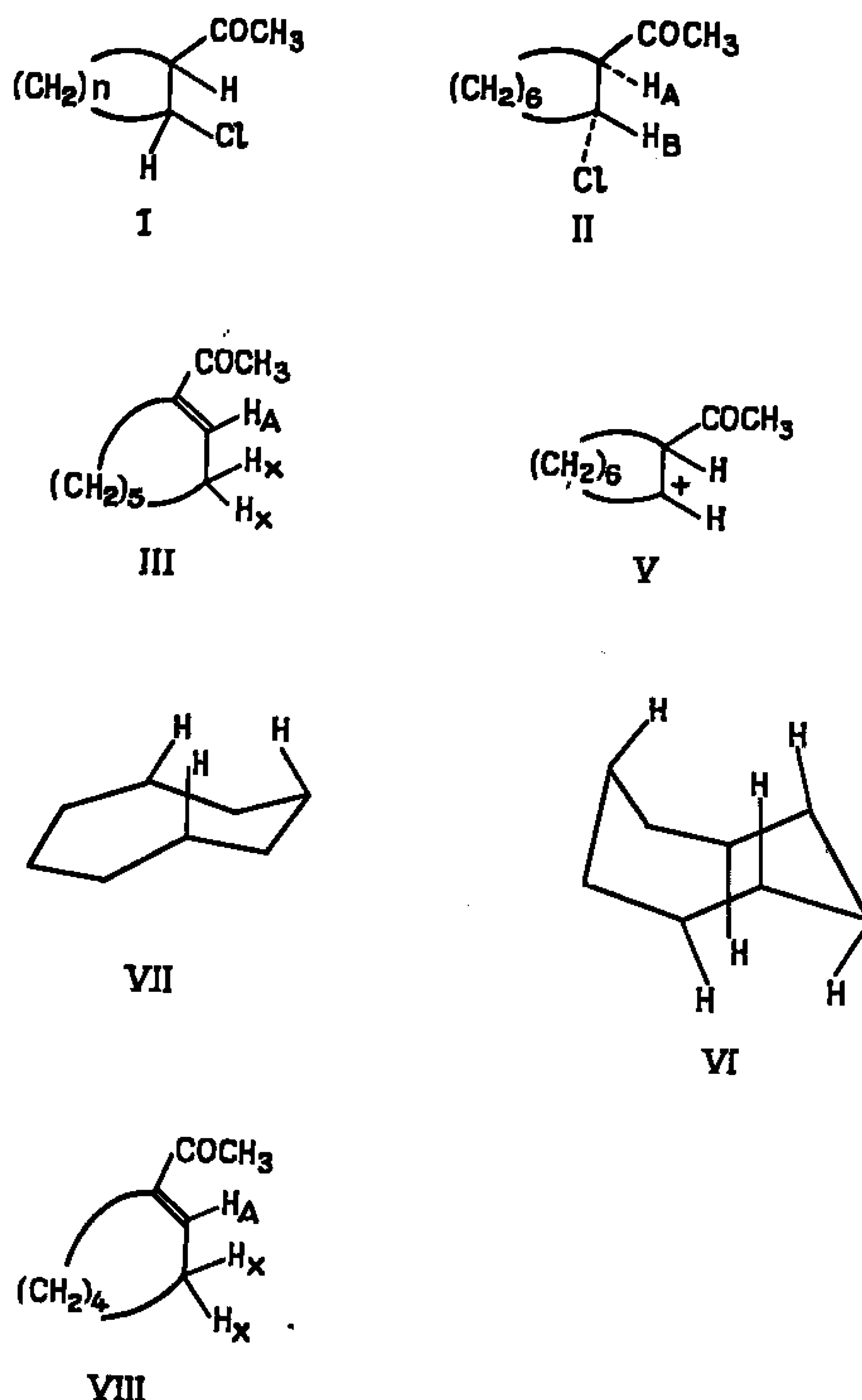
La thermogravimétrie du solide ([4]) indique à 180° la perte exacte d'une molécule de chlorure stannique par molécule de complexe.

Le spectre infrarouge du solide (pastille KBr) montre que la liaison C—Cl n'est pas perturbée par rapport à la cétone (II), mais la vibration d'extension du carbonyle (1700 cm^{-1}) disparaît, et d'autres bandes apparaissent (1600 et 1690 cm^{-1}) qui sont très voisines de celles observées pour le complexe $[SnCl_5]^-CH_3CO^+$. Ce complexe, préparé suivant Baddeley ([5]), est conducteur du courant électrique.

Une autre bande à 1645 cm^{-1}, qui n'apparaît pas non plus pour la cétone (II), est très voisine de celle attribuée à une vibration de déformation du CO dans le composé solide d'addition chlorure d'acétyle-chlorure d'aluminium [6].

Ces résultats laissent supposer que dans notre complexe le CO est perturbé, très probablement par une liaison avec l'atome d'étain.

En R. M. N. la méthode de la double résonance appliquée à la cétone (II) précise la position relative des deux substituants : une irradiation



à 222 Hz de la fréquence de résonance du proton H_B résoud le multiplet dû à ce proton en un doublet. $J_{1-2} = 4 \pm 0{,}5$ Hz. C'est l'ordre de grandeur d'un couplage *cis*, l'atome de chlore étant placé en β du CO.

2. La perte d'acide chlorhydrique, spontanée ou provoquée par la chaleur, à partir des acétyl-1 chloro-2 cyclanes, donne dans les séries C_5, C_6, C_7 les acétyl-1 cyclènes-1, uniquement.

Dans la série C_8 au contraire, la cétone conjuguée (III) est fortement minoritaire. Le pourcentage de produits transannulaires croît de 92 à 98 % lorsque la température s'élève de 100 à 300°C, et l'on observe une forte sélectivité. La cétone γ-δ ou δ-ε éthylénique (IV), homogène en CPPV ($\lambda_{max}^{alc} = 280$ mμ, $\varepsilon_{max}^{alc} = 25$) semble être la forme stable du cyclooctène

substitué par un groupe acétyle. En effet, l'acétyl-1 cyclooctène-1, en présence de ses isomères non conjugués, se transforme lentement en cétone éthylénique non conjuguée (réaction suivie en infrarouge et R. M. N.).

Si l'on place les résultats observés dans le cadre des théories actuelles liant la géométrie moléculaire aux mécanismes réactionnels et aux caractéristiques dynamiques des produits formés, on peut expliquer les réactions transannulaires par des déformations moléculaires conduisant à des symétries privilégiées qui favorisent le glissement d'un ion hydrure, sitôt l'ion carbonium (V) formé.

Ces symétries peuvent être pour la cétone (II) les symétries BC ou D_2, qui correspondent par ailleurs à des énergies minimales pour le cyclooctane [7] (schémas VI et VII).

Les restrictions imposées par l'encombrement stérique et les polarités des substituants dans le choix des symétries peuvent être à l'origine de la sélectivité du mécanisme transannulaire.

La vitesse de la déformation angulaire et celle du déplacement de l'ion hydrure peuvent être suffisantes, à une température donnée, pour que le mécanisme transannulaire l'emporte sur la *trans*-élimination 1-2 normalement attendue.

3. *a.* L'acétyl-1 chloro-2 cyclooctane (II) est rendu homogène en CPPV par traitement au carbonate de sodium sec, sans solvant, à 150°, et distillations fractionnées successives à différentes pressions, jusqu'à point d'ébullition et indice de réfraction constants.

b. L'acétyl-1 cyclooctène-1 (III) se sépare difficilement de la cétone (IV). L'étude de R. M. N. de (III) a donc été faite sur la cétone préparée en faisant agir le méthyllithium sur l'acide cyclooctène-1 carboxylique-1. Le rendement en cétone (III) (70 %) est bien supérieur à celui obtenu jusqu'ici par la méthode au cyclooctényllithium [7].

c. L'acétyl-1 cycloheptène-1 n'est pas connu. Le cycloheptène qui sert de base à sa préparation a été obtenu en déshydratant le cycloheptanol sur acide phosphorique. Le cycloheptanol est lui-même obtenu en réduisant la cycloheptanone commerciale par l'hydrure double de lithium-aluminium.

En R. M. N., le spectre des protons H_A et H_X de (III) est au premier ordre celui d'un système AX_2 ($\delta_{H_A} = 408{,}8$ Hz, $J_{AX} = 8{,}25$ Hz) $H_0 = 60$ Mc, les deux protons X étant perturbés par le méthylène voisin. Les résultats des calculs des énergies et intensités relatives des transitions du proton H_A sont en accord avec l'expérience à 0,5 % près pour les énergies et 2 % près pour les intensités. Un système AX_2 perturbé analogue se retrouve dans quelques autres X — 1 cyclooctènes-1 (X = Br, COOH) et dans l'acétyl-1 cycloheptène-1.

L'acétyl-1 cyclohexène-1 présente pour le proton H_A un triplet perturbé par des couplages lointains avec les hydrogènes du cycle.

Acétyl-1 chloro-2 cyclooctane (II) (4) : $É_{12-13}$ 150°; $n_D^{21,7}$ 1,4956 :

$$\lambda_{max}^{alc} = 280 \text{ m}\mu, \qquad \varepsilon_{max}^{alc} = 37.$$

Semi-carbazone, F 152° :

$$\lambda_{max}^{alc} = 227 \text{ m}\mu; \qquad \varepsilon_{max}^{alc} = 9100.$$

La cétone (II) est réductible à l'électrode à goutte de mercure. $E_{1/2} = -1,30$ V/E. C. S. dans l'iodure de tétraméthylammonium 0,05 M (concentration en cétone : 7.10^{-4} mole.l^{-1}). Une seule vague de réduction, qui est une vague de diffusion à peu près pure, irréversible, à 2 F. En R. M. N. :

$$\delta_{H_B} = 252,5 \text{ Hz}, \qquad \delta_{CH_3} = 125 \text{ Hz}, \qquad H_0 = 60 \text{ Mc}.$$

Acétyl-1 cyclooctène-1 (III) : Constantes physiques, dérivés cristallisés, caractéristiques spectrales (ultraviolet et infrarouge) en accord avec ceux déjà indiqués (8).

R. M. N. ($H_0 = 60$ Mc) :

$$\delta_{H_A} = 409 \text{ Hz (triplet)},$$
$$J_{AX} = 8,25 \text{ Hz},$$
$$\delta_{CH_3} = 134 \text{ Hz}.$$

Acétyl-1 cycloheptène-1 (VIII) : $É_{19}$ 108°; $n_D^{23,5}$ 1,4890 :

$$\lambda_{max}^{alc} = 235 \text{ m}\mu, \qquad \varepsilon_{max}^{alc} = 15000.$$

Infrarouge :

$$\nu_{C=O} = 1665 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_{C=C} = 1630 \text{ cm}^{-1}.$$

R. M. N. ($H_0 = 60$ Mc) :

$$\delta_{H_A} = 415 \text{ Hz (triplet)},$$
$$J_{AX} = 6,5 \text{ Hz},$$
$$\delta_{CH_3} = 132 \text{ Hz}.$$

2.4-DNPH (aiguilles rouges) : F 179°.

Le T. M. S. est pris comme référence interne pour tous les spectres de R. M. N.

(*) Séance du 5 septembre 1966.

(1) E. Earl Royals et C. M. Hendry, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 1147.
(2) Larnaudie, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 154.
(3) Cope, Pike et Spencer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3212.
(4) R. Braidy, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.
(5) G. Baddeley et D. Voss, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 418.
(6) P. P. Susz et J. J. Wuhrmann, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 971.
(7) J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4854.
(8) E. A. Braude et coll., *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4771.

*(Laboratoire de Chimie organique structurale,
Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la furo-(2.3-d) pyridazine et de quelques dérivés.* Note (*) de M. **Max Robba**, Mme **Marie-Claude Zaluski** et M. **Bernard Roques**, transmise par M. Georges Champetier.

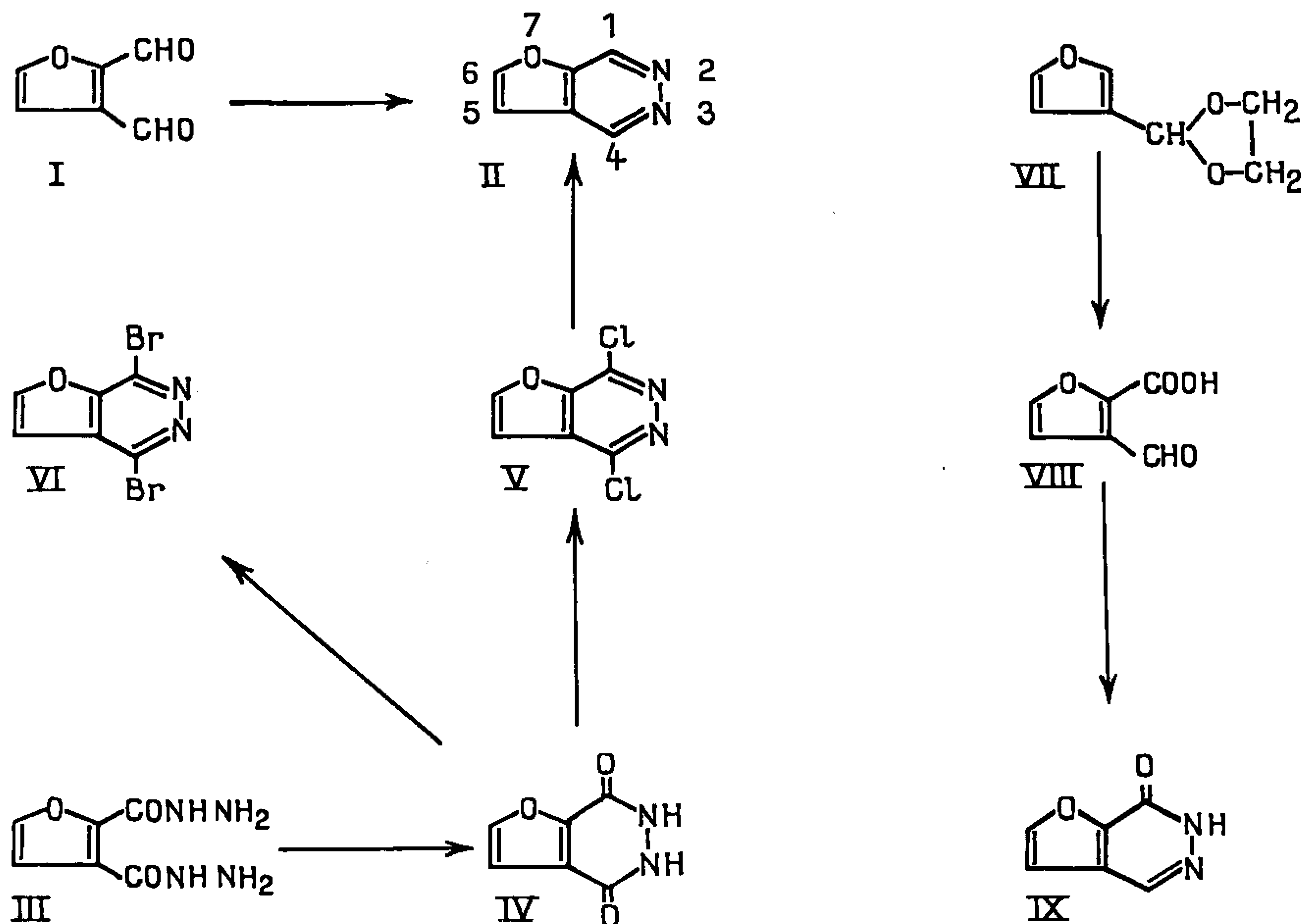
Synthèse de la furo-(2.3-*d*) pyridazine et des dérivés suivants : dichloro-1.4 furo-(2.3-*d*) pyridazine, dibromo-1.4 furo-(2.3-*d*) pyridazine, dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 furo-(2.3-*d*) pyridazine, dichloro-1.4 méthyl-6 furo-(2.3-*d*) pyridazine et oxo-1 dihydro-1.2 furo-(2.3-*d*) pyridazine.

Poursuivant l'étude des isostères furanniques de la phtalazine [(7), (8)], nous avons mis au point la synthèse de quelques dérivés intermédiaires dans la série de la furo-(2.3-*d*) pyridazine (II). Celle-ci est préparée selon deux méthodes : soit par cyclisation bimoléculaire de l'hydrazine avec le diformyl-2.3 furanne (I) obtenu par réduction du dicyano-2.3 furanne à l'aide de l'hydrure de diisobutylaluminium (6); soit également par déshalogénation catalytique de la dichloro-1.4 furo-(2.3-*d*) pyridazine (V) à la température et à la pression ordinaires en présence de palladium à 5 % sur charbon. Le dérivé (V) est préparé à partir du dicarbométhoxy-2.3 furanne (4) par l'intermédiaire du dihydrazide (III) qu'un chauffage dans l'acide acétique cyclise en dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 furo-(2.3-*d*) pyridazine (IV). L'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine transforme cette dione en dérivé (V); de même, l'oxybromure de phosphore conduit à la dibromo-1.4 furo-(2.3-*d*) pyridazine (VI). Dans des conditions analogues, la méthyl-6 dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 furo-(2.3-*d*) pyridazine (5) est chlorodéshydroxylée en méthyl-6 dichloro-1.4 furo-(2.3-*d*) pyridazine.

Pour accéder à l'oxo-1 dihydro-1.2 furo-(2.3-*d*) pyridazine (IX), intermédiaire nécessaire à l'obtention de dérivés de monosubstitution en 1 sur la furo-(2.3-*d*) pyridazine, l'hydrazine a été cyclisée avec le carboxy-2 formyl-3 furanne (VIII). La synthèse de cet acide aldéhyde, déjà réalisée par oxydation du carboxy-2 méthyl-3 furanne (1) a été essayée selon deux autres procédés; le premier, à partir du carbéthoxy-2 carboxamido-3 furanne (4) par l'intermédiaire du carboxy-2 carboxamido-3 furanne et du carboxy-2 cyano-3 furanne, a échoué; le nitrile acide n'a pu être réduit en dérivé (VIII) par l'hydrure de lithiumaluminium ni par l'hydrure de diisobutylaluminium. Le deuxième procédé met à profit la propriété du furanne de se prêter à des réactions de métalation sur les positions 2 et 5 au moyen des organo-lithiens : le formyl-3 furanne [(2), (3)], après protection sous forme de dioxolane et réaction avec le *n*-butyllithium, est carbonaté; l'hydrolyse fournit l'acide aldéhyde (VIII).

Furo-(2.3-d) pyridazine (II). — Cristaux blancs, F 108°, solubles dans le chloroforme et l'acétone, sublimables à 110° sous 0,1 mm. Analyse :

$C_6H_4N_2O$, calculé %, C 60,00; H 3,36; N 23,33; O 13,32; trouvé %, C 60,11; H 3,49; N 23,24; O 13,51. Monoiodométhylate, F 205°, calculé %, I 48,43; trouvé %, I 48,58. Spectre infrarouge (KBr) : bandes à 3 165, 3 125, 1525, 1470, 1298, 1115, 1010, 980, 915, 890, 795 et 768 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : un doublet à 7,01 p. p. m. (proton en 5), un doublet à 7,97 p. p. m. (proton en 6) et un doublet à 9,58 p. p. m. (deux protons en 1 et 4).



Dioxo-1.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *furo*-(2.3-*d*) *pyridazine* (IV). — Le dicarboxy-2.3 furanne est estérifié par le diazométhane en solution éthérée en diester méthylique; celui-ci, chauffé à reflux dans le méthanol en présence d'hydrazine, fournit le dihydrazide (III), cristaux blancs, F 206°, soluble dans l'acétonitrile. Analyse : $C_6H_8N_4O_3$, calculé %, C 39,13; H 4,38; N 30,43; trouvé %, C 39,04; H 4,51; N 30,26. Le dihydrazide est cyclisé en dione (IV) par chauffage 3 h à reflux dans l'acide acétique; cristaux blancs, F 295°, sublimables à 270° sous 0,1 mm. Spectre infrarouge (KBr) : une forte bande CO à 1670 cm^{-1}. Analyse : $C_6H_4N_2O_3$, calculé %, C 47,37; H 2,65; N 18,42; trouvé %, C 47,31; H 2,69; N 18,54.

Dichloro-1.4 *furo*-(2.3-*d*) *pyridazine* (V). — Elle est obtenue par chauffage à reflux de la dione (IV) 45 mm dans l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine; cristaux blancs, F 118°, solubles dans le chloroforme, sublimables à 120° sous 0,1 mm. Analyse : $C_6H_2Cl_2N_2O$, calculé %, C 38,12; H 1,06; Cl 37,51; N 14,82; trouvé %, C 38,12; H 1,22; Cl 37,33; N 14,74. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : un doublet à 7,08 p. p. m. (proton en 5) et un doublet à 8,07 p. p. m. (proton en 6).

Méthyl-6 dichloro-1.4 furo-(2.3-d) pyridazine. — Cristaux blancs, F 152°, solubles dans l'éther. Analyse : $C_7H_4Cl_2N_2O$, calculé %, C 41,40; H 1,98; N 13,79; Cl 34,93; trouvé %, C 41,51; H 2,15; N 13,61; Cl 34,92.

Dibromo-1.4 furo-(2.3-d) pyridazine (VI). — Cristaux blancs, F 144°, solubles dans l'éther, sublimables à 130° sous 0,1 mm. Analyse : $C_6H_2Br_2N_2O$, calculé %, C 25,93; H 0,72; N 10,08; Br 57,51; trouvé %, C 26,13; H 0,50; N 10,06; Br 57,26. Spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) : un doublet à 7,03 p. p. m. (proton en 5) et un doublet à 8,04 p. p. m. (proton en 6).

Carboxy-2 carboxamido-3 furanne. — Le carbéthoxy-2 carboxamido-3 furanne est saponifié par chauffage à reflux dans une solution éthanolique d'éthylate de sodium; cristaux blancs, F 300°. Analyse : $C_6H_5NO_4$, calculé %, C 46,46; H 3,25; N 9,03; trouvé %, C 46,71; H 3,26; N 9,15. L'acide amide est déshydraté en carboxy-2 cyano-3 furanne par l'oxychlorure de phosphore à chaud; cristaux blancs, F 181°. Analyse : $C_6H_3NO_3$, calculé %, C 52,56; H 2,21; N 10,22; trouvé %, C 52,74; H 2,40; N 10,08. Le carbéthoxy-2 cyano-3 furanne peut être préparé de façon analogue en déshydratant l'ester-amide; cristaux blancs, F 81°. Analyse : $C_8H_7NO_3$, calculé %, C 58,18; H 4,27; N 8,48; trouvé %, C 58,26; H 4,42; N 8,62.

Oxo-1 dihydro-1.2 furo-(2.3-d) pyridazine (IX). — 0,5 g de carboxy-2 formyl-3 furanne et 0,3 ml d'hydrate d'hydrazine sont chauffés 1 h à reflux dans 10 ml de méthanol anhydre; cristaux blancs, F 198°. Analyse : $C_6H_4N_2O_2$, calculé %, C 52,94; H 2,96; N 20,58; trouvé %, C 53,04; H 3,26; N 20,72. Spectre infrarouge (KBr) : une forte bande CO à 1700 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. (diméthylsulfoxyde) : un doublet à 7,11 p. p. m. (proton en 5), un doublet à 8,34 p. p. m. (proton en 6) et un singulet à 8,42 p. p. m. (proton en 4). Quand la réaction avec l'hydrazine est faite à froid, on isole l'hydrazone de l'acide aldéhyde (VIII), F 260°. Analyse : $C_6H_6N_2O_3$, calculé %, C 46,76; H 3,92; N 18,18; trouvé %, C 46,50; H 4,20; N 17,92.

(*) Séance du 12 septembre 1966.

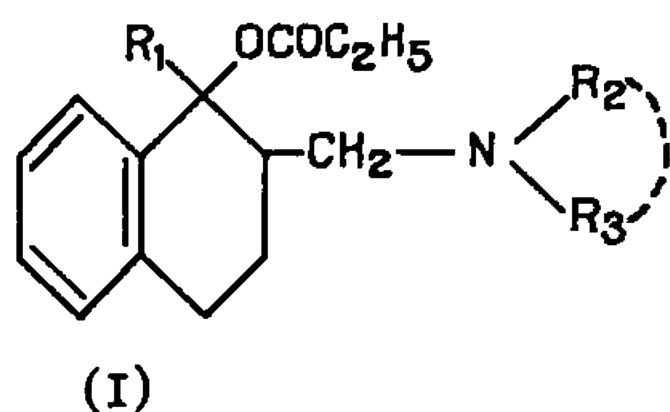
(1) Y. Asahina et T. Kariyone, *J. pharm. Soc. Japan*, 431, 1918, p. 1 (*Chem. Abstr.*, 12, 1919, p. 1047).
(2) H. Gilman et R. R. Burtner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2903.
(3) S. Gronowitz et G. Sörlin, *Ark. Kemi*, 19, 1962, p. 515.
(4) R. G. Jones, 77, 1955, p. 4069.
(5) R. G. Jones, 78, 1956, p. 159.
(6) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1715.
(7) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 301.
(8) M. Robba et M. C. Zaluski, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 429.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Polytechnique,*
17, *rue Descartes, Paris,* 5e.)

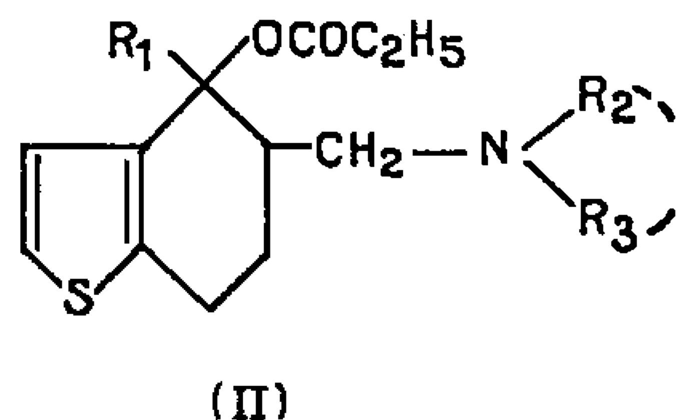
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcools tertiaires dérivés du tétrahydro-4.5.6.7 benzo (b) thiophène et leurs esters.* Note (*) de M. **Joseph Le Blevec**, Mme **Suzanne Geiger** et M. **Marcel Pesson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La condensation des organomagnésiens avec les bases de Mannich dérivant de l'oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (b) thiophène conduit à des aminoalcools tertiaires, dont la déshydratation facile rend la préparation des sels et esters particulièrement délicate. Dans certains cas, les diastéréoisomères ont pu être séparés.

Des travaux récents ont montré que les esters propioniques de dialcoylaminométhyl-2 tétralols-1 tertiaires (I) ont des propriétés analgésiques [(1), (2)]. Il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés pharmacodynamiques des isostères thiophéniques (II) de ces substances.



(I)

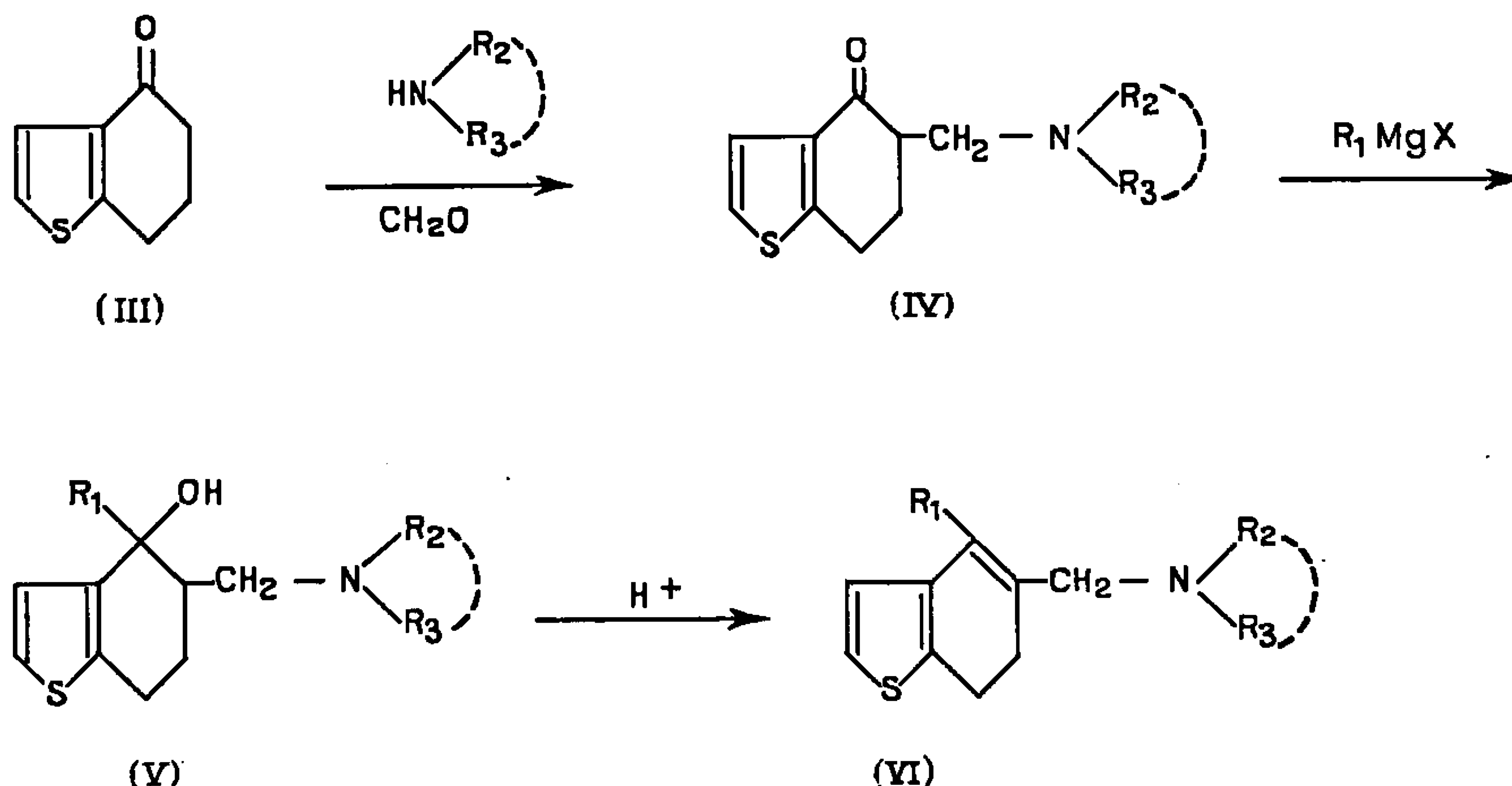


(II)

Les alcools tertiaires correspondant à (II) ont été obtenus par les réactions suivantes : la réaction de Mannich, appliquée à l'oxo-4 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (III) conduit aux oxo-4 dialcoylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophènes (IV), qui, par action des organomagnésiens, fournissent les alcools tertiaires attendus (V).

Les bases de Mannich (IV), isolées sous forme de chlorhydrates, sont aisément obtenues avec de bons rendements; nous avons ainsi préparé : l'oxo-4 diméthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (IV *a*, $R_2 = R_3 = -CH_3$) chlorhydrate F 230-232° (déc.) (3) ($C_{11}H_{15}NOS$, HCl, calculé %, C 53,76; H 6,52; N 5,70; Cl 14,46; trouvé %, C 53,66; H 6,30; N 5,71; Cl 14,38), l'oxo-4 diéthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (IV *b*, $R_2 = R_3 = -C_2H_5$), dont le chlorhydrate retient fortement 0,5 mole d'eau, F 136° ($C_{13}H_{19}NOS$, HCl, 1/2 H_2O, calculé %, C 55,22; H 7,43; N 4,96; Cl 12,58; trouvé %, C 55,37; H 7,55; N 5,09; Cl 12,45), et l'oxo-4 morpholinométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (IV *c*, $-NR_2R_3 = -NC_4H_8O$), chlorhydrate F 228-230° (déc.) ($C_{13}H_{17}NOS$, HCl, calculé %, C 54,26; H 6,26; N 4,87; Cl 12,35; trouvé %, C 54,40; H 6,12; N 4,50; Cl 12,27), base libre F 90° (calculé %, C 62,12; H 6,77; N 5,58; trouvé %, C 62,31; H 6,73; N 5,57). Dans un travail récent, d'autres auteurs (4), ont décrit les chlorhydrates (IV *a*) et (IV *c*) avec des points de fusion sensiblement différents des

nôtres : les substances se décomposant facilement à la chaleur, les écarts observés peuvent dépendre des méthodes utilisées pour la détermination des points de fusion.



L'action des organomagnésiens sur les aminocétones (IV *a*), (IV *b*) et (IV *c*) s'effectue normalement, mais l'isolement et la purification des alcools tertiaires (V) présentent de grandes difficultés en raison de la déshydratation très facile de ces substances en présence d'un excès, même très faible, d'acide minéral. Pour cette raison, les complexes magnésiens ont été hydrolysés par le chlorure d'ammonium et l'excès des cétones (IV) éventuellement présentes a été éliminé au moyen du réactif T de Girard. Pour la préparation des chlorhydrates des aminoalcools (V), il a toujours été nécessaire d'employer un défaut d'agent acide.

La présence de deux carbones asymétriques dans les composés (V) laisse prévoir la formation de deux diastéréoisomères. Dans le cas où les fonctions basiques sont constituées par des groupes morpholino, les alcools (V) bruts analysés par chromatographie en couche mince (C. C. M., gel de silice G Merck-chloroforme/éthanol 98/2) ont montré l'existence de deux isomères qui ont pu être séparés par recristallisation dans l'éther. Ainsi le benzyl-4 hydroxy-4 morpholinométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (V *a*, $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $-NR_2R_3 = -NC_4H_8O$) a donné la forme α, F 151° ($C_{20}H_{25}NO_2S$, calculé %, C 69,97; H 7,28; N 4,08; trouvé %, C 69,92; H 7,58; N 4,18) et la forme β, F 91-92° (trouvé %, C 70,23; H 7,54; N 4,21); de même pour le phényl-4 hydroxy-4 morpholinométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (V *b*, $R_1 = -C_6H_5$, $-NR_2R_3 = -NC_4H_8O$) : forme α, F 131° ($C_{19}H_{23}NO_2S$, calculé %, C 69,30; H 6,99; N 4,25; trouvé %, C 69,13; H 7,05; N 4,08), chlorhydrate F 250-260° (déc.); forme β, F 114-115° (trouvé %, C 69,89; H 7,04). Dans les autres cas, nous n'avons isolé qu'un seul isomère; certains de

ces alcools ont été obtenus à l'état de sels plus aisés à purifier que les bases : phényl-4 hydroxy-4 diméthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (V *c*, $R_1 = -C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -CH_3$), maléate F 136° ($C_{17}H_{21}NOS$, $C_4H_4O_4$, calculé %, C 62,53; H 6,20; N 3,47; trouvé %, C 62,32; H 6,32; N 3,43); benzyl-4 hydroxy-4 diméthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (V *d*, $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -CH_3$), F 103-105° ($C_{18}H_{23}NOS$, calculé %, C 71,76; H 7,64; N 4,65; trouvé %, C 71,87; H 7,76; N 4,74), oxalate F 167°; phényl-4 hydroxy-4 diéthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (V *e*, $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -C_2H_5$), chlorhydrate F 202-204° (déc.) ($C_{19}H_{25}NOS$, HCl, calculé %, C 64,86; H 7,39; N 3,98; trouvé %, C 64,89; H 7,45; N 3,96); benzyl-4 hydroxy-4 diéthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (V *f*, $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -C_2H_5$), chlorhydrate F 186-188° ($C_{20}H_{27}NOS$, HCl, calculé %, C 65,66; H 7,66; N 3,83; trouvé % C 65,86; H 7,58; N 3,66). Au cours de la préparation des alcools (V), nous avons isolé, sous forme de sels, les produits de déshydratation (VI) suivants : phényl-4 diméthylaminométhyl-5 dihydro-6.7 benzo (*b*) thiophène (VI *a*, $R_1 = -C_6H_5$; $R_2 = R_3 = -CH_3$), maléate, F 200-204° (déc.) ($C_{17}H_{19}NS$, $C_4H_4O_4$, calculé %, C 62,53; H 6,20; N 3,47; trouvé %, C 62,22; H 6,25; N 3,68), benzyl-4 diméthylaminométhyl-5 dihydro-6.7 benzo (*b*) thiophène (VI *b*, $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -CH_3$), bromhydrate F 198-202° (déc.) ($C_{18}H_{21}NS$, HBr, calculé %, C 59,34; H 6,04; N 3,84; trouvé %, C 59,65; H 6,17; N 3,53; benzyl-4 morpholinométhyl-5 dihydro-6.7 benzo (*b*) thiophène (VI *c*, $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $-NR_1R_2 = NC_4H_8O$), chlorhydrate F 200-205° (déc.) ($C_{20}H_{23}NOS$, HCl, calculé %, C 66,39; H 6,64; N 3,87; trouvé %, C 66,39; H 6,60; N 3,83).

Les esters propioniques des alcools (V) ne peuvent être obtenus par les méthodes classiques; en particulier, l'action du chlorure de propionyle en milieu pyridinique conduit uniquement aux produits de déshydratation (VI). Ils ont pu être préparés par action directe de l'anhydride propionique sur le complexe résultant de l'action des magnésiens sur les cétones (IV). Ces esters, isolés sous forme de maléates ou de citrates, n'ont pas donné de chlorhydrates analytiquement purs, les acides forts provoquant une décomposition en alcools (V) et composés (VI). Nous avons préparé : le phényl-4 propionoxy-4 diméthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (II *a*, $R_1 = -C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -CH_3$), maléate F 156-158° ($C_{20}H_{25}NO_2S$, $C_4H_4O_4$, calculé %, C 62,74; H 6,32; N 3,05; trouvé %, C 62,45; H 6,49; N 3,02); le benzyl-4 propionoxy-4 diméthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (II *b*, $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -CH_3$), maléate, F 137° ($C_{21}H_{27}NO_2S$, $C_4H_4O_4$, calculé %, C 63,42; H 6,55; N 2,96; trouvé %, C 63,11; H 6,46; N 3,02); le phényl-4 propionoxy-4 diéthylaminométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (II *c*, $R_1 = -C_6H_5$, $R_2 = R_3 = -C_2H_5$), maléate F 132° ($C_{22}H_{29}NO_2S$, $C_4H_4O_4$, calculé %, C 64,06; H 6,78; N 2,87;

trouvé %, C 63,90; H 6,91; N 3,13); le benzyl-4 propionoxy-4 morpholinométhyl-5 tétrahydro-4.5.6.7 benzo (*b*) thiophène (II *d*, $R_1 = -CH_2-C_6H_5$, $-NR_1R_2 = -NC_4H_8O$), citrate F 140-142° ($C_{23}H_{29}NO_3S$, $C_6H_8O_7$, calculé %, C 58,88; H 6,26; N 2,37; trouvé %, C 58,58; H 6,15; N 2,34). Les composés (II *a*), (II *c*) et (II *d*) sont homogènes; par contre, (II *b*) paraît constitué par un mélange de deux isomères (C. C. M., gel de silice G Merck-chloroforme/éthanol/diéthylamine 95/4,8/0,2).

Les esters (II) n'ont pas montré d'action analgésique marquée. Les alcools (V *a*), (V *e*) et (V *f*) ont des propriétés antitussives au 1/5 environ de la DL_{50}. Les alcools (V) et esters (II) sont spasmolytiques, la plupart d'entre eux ont, aux doses subtoxiques, des actions convulsivantes intenses.

(*) Séance du 12 septembre 1966.

(1) G. DE STEVENS et coll., *J. Med. Chem.*, 6, n° 4, 1963, p. 357.
(2) G. DE STEVENS, U. S. P. n° 3.142.682, 1964.
(3) Les points de fusion sont pris au bloc Köfler.
(4) SAM et ADVANI, *J. Pharm. Sc.*, 54, n° 5, 1965, p. 753-756.

(*Laboratoire Roger Bellon,*
159, *avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangements acidocatalysés de diols α en série diméthyl-4.4 stéroïde.* Note (*) de MM. **Marcel Fétizon** et **Paul Foy**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le réarrangement du diméthyl-4.4 androstane diol 5 α, 6 α et du diméthyl-4.4 androstane diol 5 α, 6 β, dans diverses conditions opératoires est étudié. Aucun réarrangement du type « Westphalen » n'est observé : on obtient soit des dérivés du diméthyl-4.4 androstane, soit des dérivés du A-homo-B-nor-androstane.

La publication récente [1] de résultats concernant le réarrangement acido-catalysé de diols 5 α, 6 α en série diméthyl-4.4 stéroïde nous conduit à rendre compte de nos propres observations dans ce domaine.

Le diméthyl-4.4 androstène-5 (1) [2] (*fig.* 1) traité par le tétroxyde d'osmium dans la pyridine fournit le diol (2) ($C_{21}H_{36}O_2$, F 184-185°;

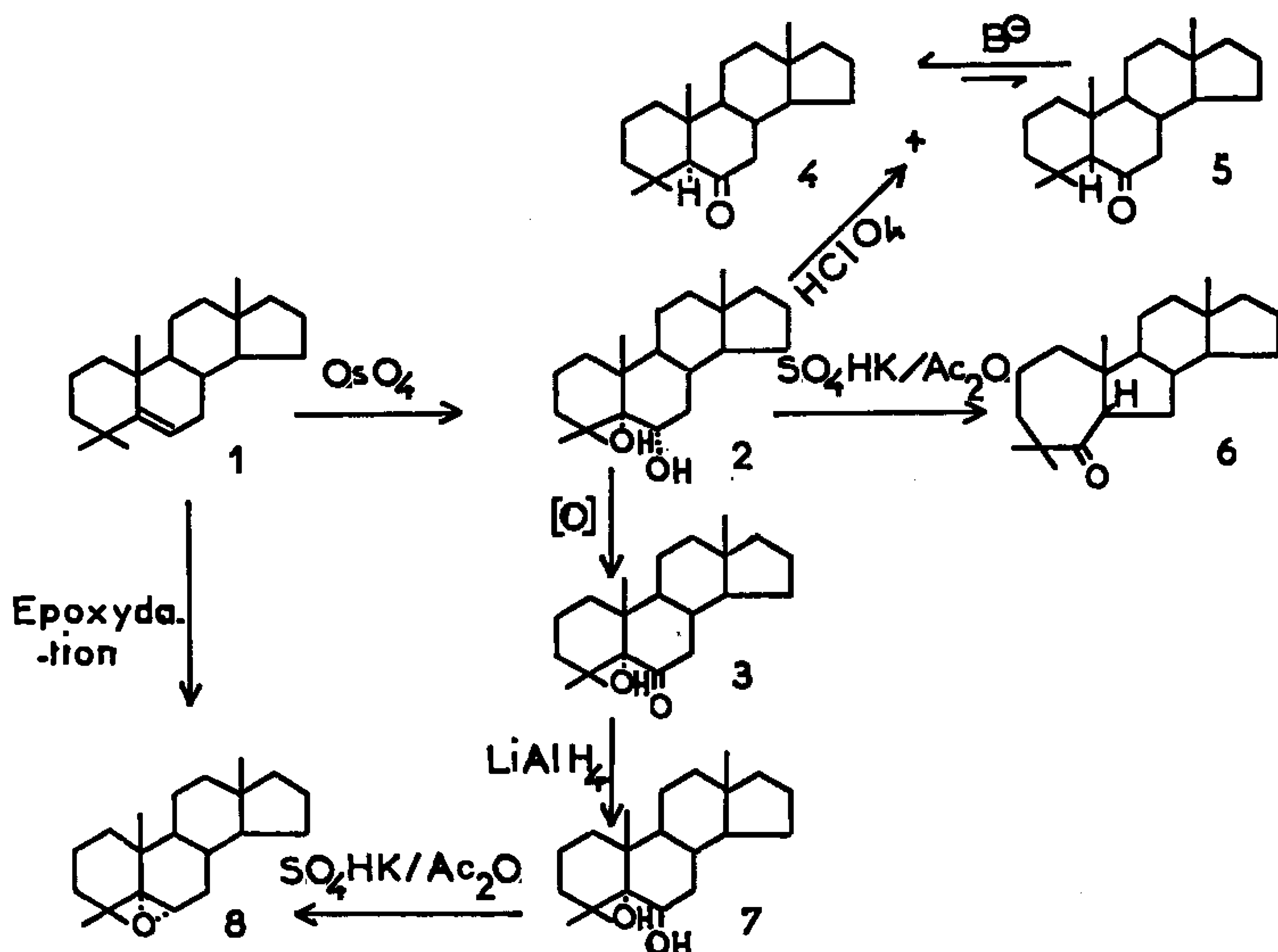


Fig. 1.

$[\alpha]_D^{CHCl_3} + 6°,2$) qui est 5α-6α comme le montrent : *a.* l'accord entre les déplacements chimiques en R. M. N. des méthyles 18 et 19 calculés dans cette hypothèse et mesurés [3]; *b.* la présence d'une bande hydroxyle liée en infrarouge $\Delta\nu_{OH} = 21\ cm^{-1}$; *c.* le dichroïsme circulaire de l'hydroxy-cétone (3) [$C_{21}H_{34}O_2$; F 161°,5-162°,5; $[\alpha]_D^{CHCl_3} - 25°$; $\Delta\varepsilon_{319} = - 0{,}29$ (dioxanne)] obtenue par oxydation ménagée du glycol.

Traité dans le dioxanne à reflux en présence d'acide perchlorique comme catalyseur [4] le diol (2) fournit un mélange séparable par chromatoplaque préparative sur alumine des deux cétones isomères (4) et (5). La cétone (4) ($C_{21}H_{34}O$; F 117-118°,5; $[\alpha]_{436}^{CHCl_3} + 26°$; $[\alpha]_D^{CHCl_3} 0°$) est la diméthyl-4.4

androstane-5 α one-6 [$\Delta\varepsilon_{312} = -0,15$ (dioxanne)]. L'isomère (5) ($C_{21}H_{34}O$; F 112-113°; $[\alpha]_D^{CHCl_3} + 113°$) est la diméthyl-4.4 androstane-5 β one-6 ($\Delta\varepsilon_{303} = -3,45$). Les structures sont confirmées par spectrométrie de masse ([5]) et R. M. N. ([3]). La cétone 5 β se transforme lentement en milieu basique en cétone 5 α (éthylate de sodium; 93 % de cétone 5 α à l'équilibre; dosage par dichroïsme circulaire et en isolant les deux produits). Le diol (2), traité par le sulfate acide de potassium dans l'anhydride acétique à 90°C ([6])

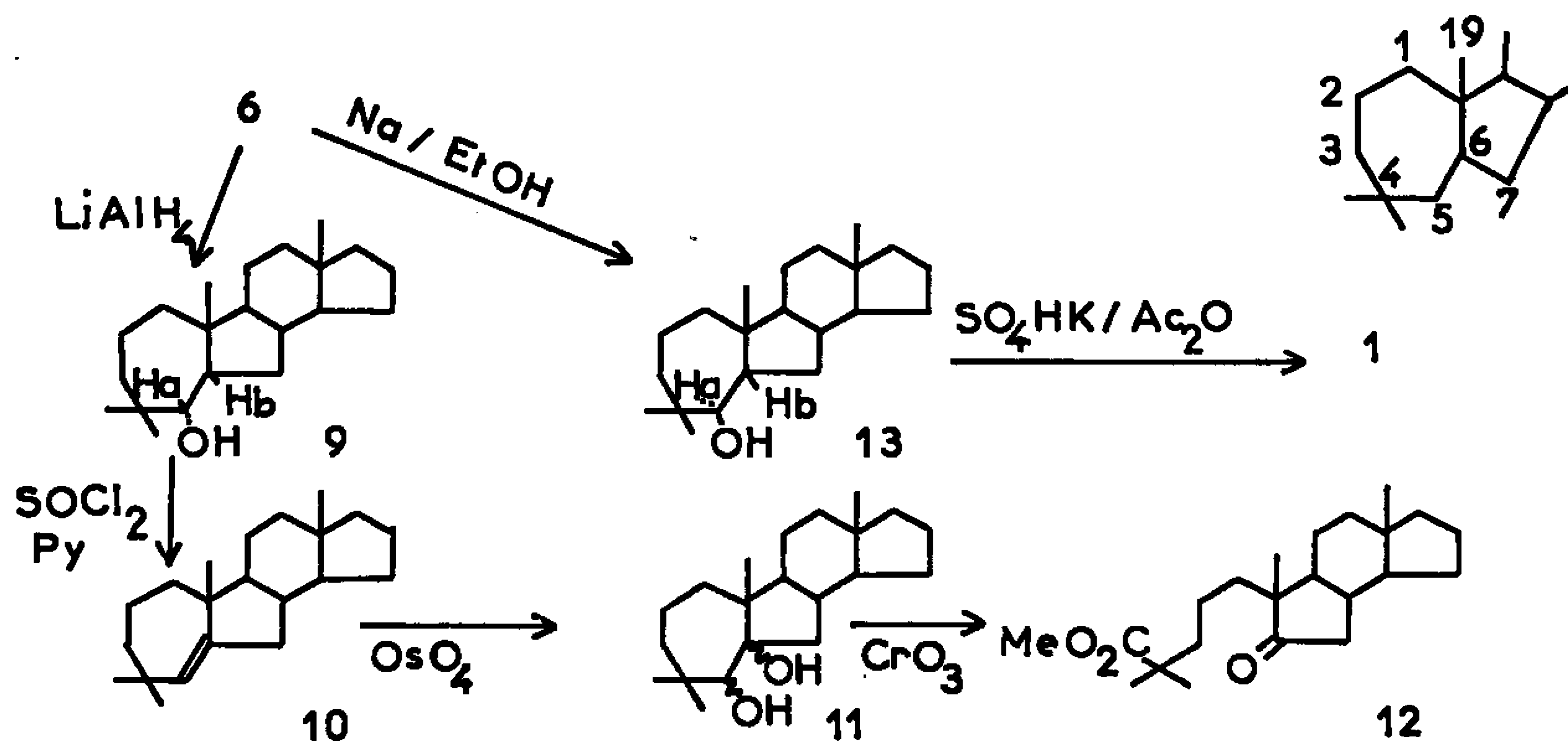


Fig. 2.

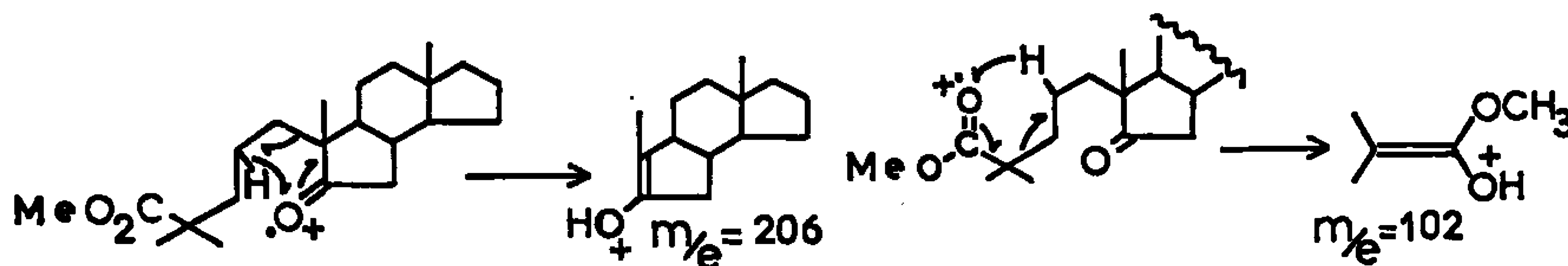


Fig. 3.

est transformé presque quantitativement en un seul produit cétonique [$C_{21}H_{34}O$; F 116°,5-117°,5; $[\alpha]_D^{CHCl_3} + 13°,5$; $\nu_{CO} = 1706\ cm^{-1}$ (CCl_4); $\Delta\varepsilon_{291} = +3,50$] différent des deux cétones (4) et (5) précédemment décrites. On a attribué à ce composé la structure (6) pour les raisons suivantes :

a. le spectre de masse comporte un pic à $m/e = 217$ correspondant à une fragmentation classique, qui impose que le carbonyle soit dans le cycle A;

b. si par analogie avec le réarrangement de Westphalen, l'intermédiaire est un sulfate ([7]) la formation de (6) est aisément explicable. D'ailleurs Mazur et Nussim ([8]) ont obtenu une cétone similaire par solvolyse du monotosylate de cholestane diol 5 α, 6 α. Ceci est confirmé par les réactions suivantes.

1° La cétone (6) est réduite par $LiAlH_4$ en un alcool (9) ($C_{21}H_{36}O$, F 126°,5-127°,5; $[\alpha]_D^{CHCl_3} = -29°$). En R. M. N. la constante de couplage entre le proton H_A en 5 et celui H_B en 6 (*fig.* 2) est très petite (3,5 Hz).

Cet alcool, traité à froid par le chlorure de thionyle dans la pyridine conduit à un carbure éthylénique (10) ($C_{21}H_{34}$; F 142°,5-143°,5; $[\alpha]_D^{CHCl_3}$ — 48°; un seul proton vinylique en R. M. N.) qui est transformé par OsO_4 en un diol (11) ($C_{21}H_{36}O_2$; F 213-214°; $[\alpha]_D^{CHCl_3}$ — 6°,5). Ce dernier est oxydé par le mélange $CrO_3/CH_3CO_2H/H_2O$ en un cétoacide dont l'ester méthylique a la structure (12) ($C_{22}H_{36}O_3$) :

a. en infrarouge on trouve une bande carbonyle à 1742 cm^{-1} (ester et cétone dans un cycle à cinq chaînons);

b. en spectrométrie de masse, on trouve les deux fragmentations de Me Lafferty attendues (*fig.* 3) donnant les ions à m/e = 102 et 206.

2° D'autre part la cétone (6) est réduite par le sodium et l'éthanol en un nouvel alcool (13) ($C_{21}H_{36}O$; F 128-129°; $[\alpha]_D^{CHCl_3}$ 0°; $[\alpha]_{436}^{CHCl_3}$ + 14°,5). La constante de couplage J_{AB} est de 10,5 Hz. Traité par le sulfate acide de potassium dans l'anhydride acétique, l'alcool (13) subit le réarrangement prévu fournissant le diméthyl-4.4 androstène-5 (1).

Le comportement du glycol *trans* (7) ($C_{21}H_{36}O_2$; F 188-189°,5, pas de bande hydroxyle lié en infrarouge $[\alpha]_D^{CHCl_3}$ — 18°,3) obtenu par réduction par $LiAlH_4$ du cétol (3) est très différente de celui du glycol *cis*. Par traitement à l'acide perchlorique dans le dioxanne, on obtient une grande variété de produits non cétoniques qui n'ont pu être séparés. Le traitement par le sulfate acide de potassium et l'anhydride acétique fournit (23 %) l'époxyde (8) ($C_{21}H_{34}O$, F 98,5-100°; $[\alpha]_D^{CHCl_3}$ — 71°) identifié par comparaison avec un échantillon authentique.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

(1) T. G. HALSALL, E. R. H. JONES, E. L. TAN et G. R. CHAUDHRY, *J. Chem. Soc.*, C *org.*, 1966, p. 1374.

(2) M. FÉTIZON et M. GOLFIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 870.

(3) M. FÉTIZON, M. GOLFIER et P. LASZLO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3205.

(4) A. MARQUET, H. B. KAGAN, M. DVOLAITSKY, J. LEMATRE et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 539.

(5) M. FÉTIZON et P. FOY (sous presse).

(6) V. A. PETROW, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 998.

(7) J. W. BLUNT, A. FISCHER, M. P. HARTSHORN, F. W. JONES, D. N. KIRK et S. W. YOONG, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1567.

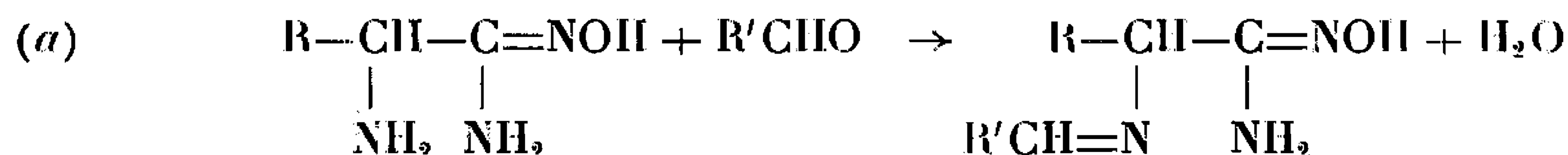
(8) Y. MAZUR et M. NUSSIM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3911.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

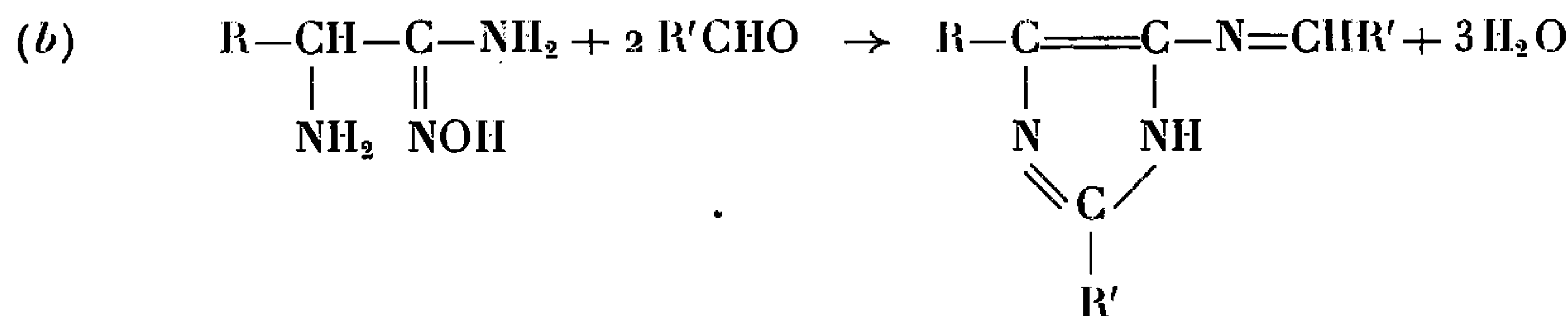
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des aldéhydes sur les amino-2 acides hydroxamiques.* Note (*) de MM. **Yves Charbonnel** et **Jean Barrans**, transmise par M. Max Mousseron.

On montre que les amino-2 acides hydroxamiques réagissent sur les aldéhydes en donnant soit des alcoylidène (ou arylidène) amino-2 acides hydroxamiques, soit des tétrahydro-2.3.4.5 (ou 5.6) oxo-3 oxadiazines-1.2.5 disubstituées en 4 et 6.

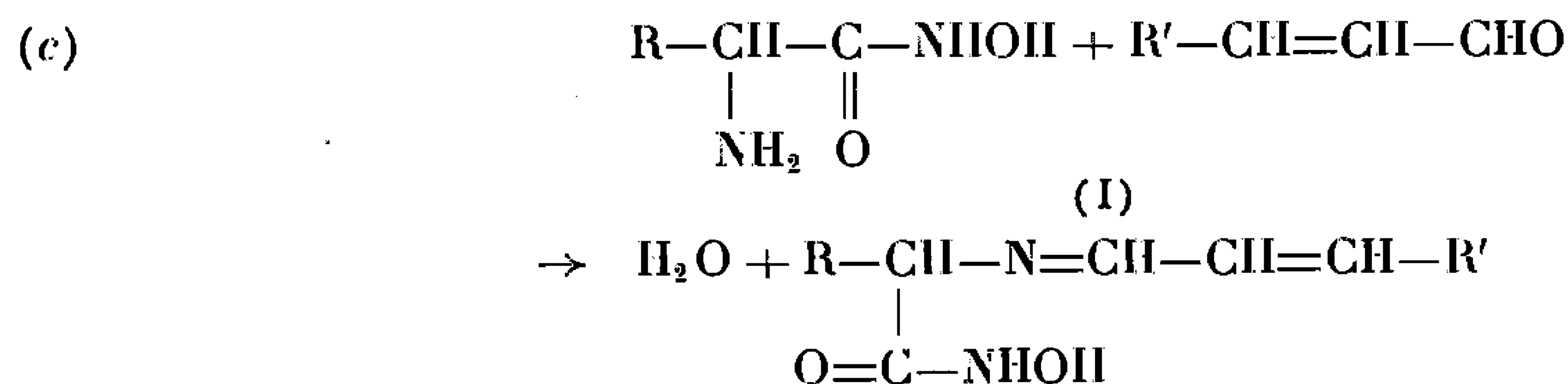
On sait que les aldéhydes réagissent sur les amidoximes à fonction simple en donnant des dérivés de la H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 (¹); leur action sur les amino-2 amidoximes est plus complexe : à froid la réaction est la suivante :



et à chaud, avec un excès d'aldéhyde, on obtient des dérivés de l'amino-4 (ou 5) imidazole (²) suivant le schéma



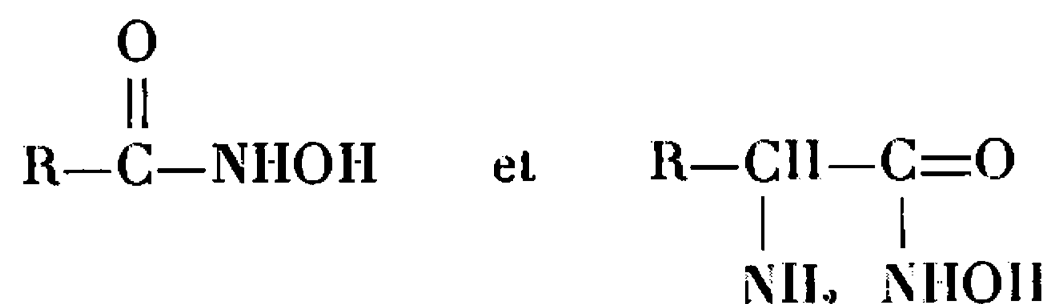
G. Dunn et coll. (³) ont fait réagir des aldéhydes-α éthyléniques sur des amino-2 acides hydroxamiques (I) suivant le schéma



le composé obtenu, par cyclisation sur la double liaison éthylénique, conduit à des dérivés de la pyrazine.

Nous avons essayé l'action des aldéhydes simples sur les amino-2 acides hydroxamiques dans l'espoir d'obtenir une des réactions de cyclisation précédente. L'analyse des produits obtenus a montré que, dans les cas étudiés, il s'élimine une seule molécule d'eau.

Détermination de la structure des composés obtenus. — *a. Action du chlorure ferrique.* — Les acides hydroxamiques



forment avec les sels ferriques, des complexes de couleur rouge violacée. Nous avons constaté que pour $R = H$, CH_3, $CH(CH_3)_2$ les produits formés (II) réagissent avec le chlorure ferrique alors que pour $R = C_6H_5$, $C_6H_5CH_2$, $CH_2CH(CH_3)_2$ on isole des composés (III) qui ne réagissent plus.

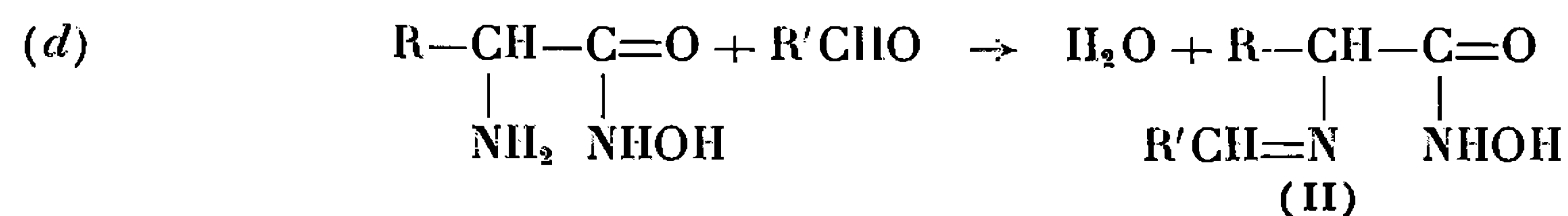
b. Étude des spectres d'absorption infrarouge. — Les spectres des composés (II) et (III), solides, dispersés dans KBr, ou en solution dans CCl_4, ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer 225 ». L'examen des spectres des solides permet de remarquer, dans la région de 3 000 cm^{-1}, une large bande d'absorption, due probablement à des associations par liaison hydrogène, de laquelle émergent les bandes de vibration $\nu(CH)$ aliphatiques et aromatiques. On note aussi, vers 3 400 cm^{-1} une bande faible qui semble être l'harmonique de la bande de vibration fondamentale $\nu(C=O)$ à 1710 cm^{-1}.

Les composés (II) ne sont pas solubles dans les solvants usuels utilisés en spectroscopie infrarouge, par contre les composés (III) sont légèrement solubles dans CCl_4 aussi a-t-on pu, en employant des cuves de 7 cm, examiner leurs spectres dans la région de 3 000 cm^{-1} : on trouve, en plus des bandes de vibration $\nu(CH)$, vers 3 320 et 3 390 cm^{-1} deux bandes probablement dues à deux groupements NH dont l'un à 3 320 cm^{-1} semble encore partiellement associé, ce qui pourrait correspondre à un groupement NH amide.

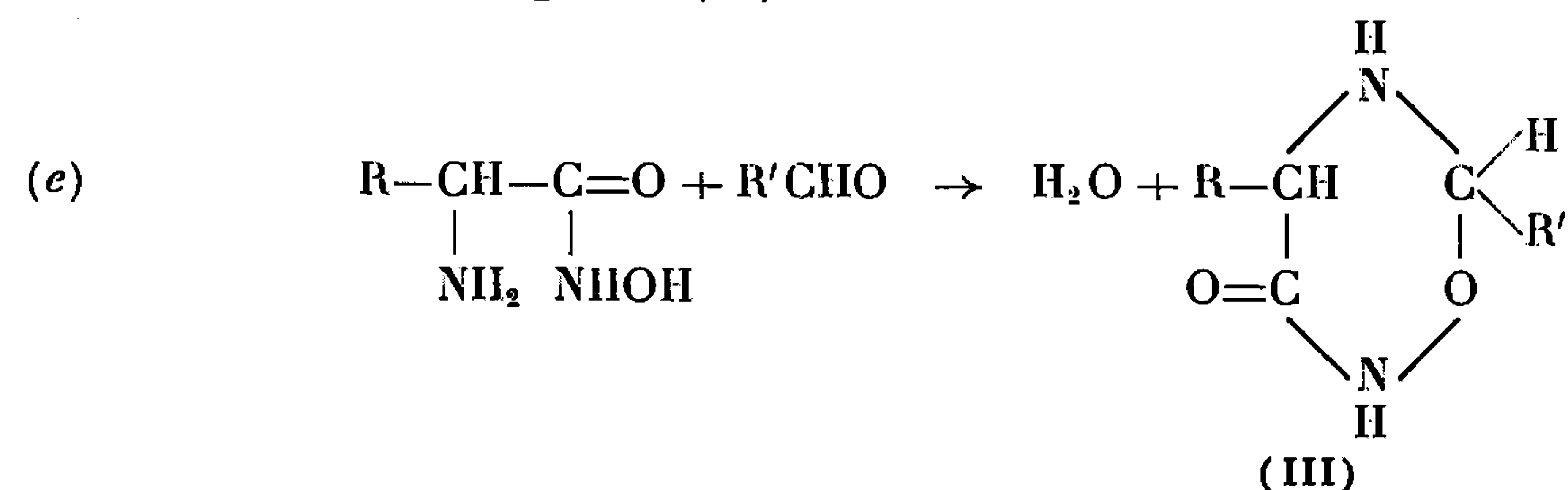
c. Action de l'anhydride acétique. — On a fait réagir l'anhydride acétique sur un des composés (II) (résultant de l'action de $H_2N-CH_2-C(=O)-NHOH$ sur C_6H_5CHO) : le produit résultant ne réagit plus au chlorure ferrique et le spectre d'absorption infrarouge montre deux bandes $\nu(C=O)$, une bande $\nu(N-H)$; il ne semble plus y avoir de bande $\nu(OH)$.

Dans le cas des composés (III) il y a fixation de deux groupements acétyle et les bandes $\nu(N-H)$ disparaissent.

Il semble que, de ces résultats, on puisse envisager deux schémas réactionnels :



conduisant aux composés (II) du tableau A, et

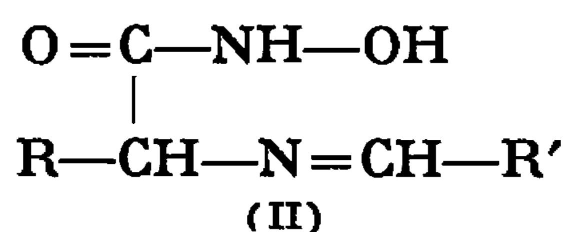


conduisant aux composés (III) du tableau B.

Partie préparative. — *Méthode générale de synthèse des composés* (II) *et* (III). — On peut faire réagir l'aldéhyde sur l'acide hydroxamique, soit dissous ou en suspension dans le benzène bouillant, soit dissous dans l'éthanol à l'ébullition. Au bout de 1 h environ, on refroidit, on filtre le précipité obtenu qu'on lave à l'éther. On recristallise, en général, dans l'éthanol absolu.

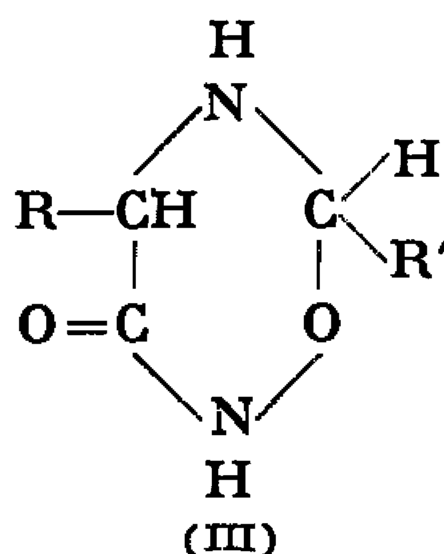
On donne dans les tableaux A et B les résultats d'analyse, les points de fusion des composés (II) et (III) et les rendements des réactions (*d*) et (*e*).

Tableau A.



	R.	R'.	F (°C).	C %. Cal.	C %. Tr.	H %. Cal.	H %. Tr.	N %. Cal.	N %. Tr.	Rdt %.
(IV)...	H	C_6H_5	144	60,70	61,00	5,62	6,01	15,72	15,71	55
(V)....	H	$C_6H_4NO_2$ (*p*)	145	48,47	48,52	4,07	4,30	18,84	18,70	30
(VI)...	H	$C_6H_4CH_3$ (*p*)	148	62,50	62,35	6,25	6,38	14,55	14,54	10
(VII)..	H	$CH(CH_3)_2$	137	50,00	49,67	8,34	8,40	19,44	19,75	75
(VIII)..	CH_3	C_6H_5	168	62,50	61,76	6,25	6,16	14,59	15,04	50

Tableau B.



	R.	R'.	F° (C).	C %. Cal.	C %. Tr.	H %. Cal.	H %. Tr.	N %. Cal.	N %. Tr.	Rdt %.
(IX)...	$CH_2CH(CH_3)_2$	$C_6H_4NO_2$ (*p*)	164	55,96	55,78	6,14	5,91	15,06	14,91	30
(X) ...	C_6H_5	C_6H_5	178	70,86	70,50	5,51	5,84	11,03	11,01	40
(XI)...	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5	142	71,36	71,64	6,12	5,97	11,18	11,45	45
(XII)..	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_4CH_3$ (*p*)	150	72,37	72,32	6,39	6,49	9,93	10,05	10
(XIII).	$C_6H_5CH_2$	$CH(CH_3)_2$	158	66,60	66,60	7,69	7,80	11,96	12,26	25

Dérivés acétylés : Méthode générale de préparation. — On met en suspension dans 10 ml de benzène 0,01 mole d'acide hydroxamique, on ajoute 0,01 mole d'anhydride acétique; on porte à ébullition, le solide se dissout. On refroidit et l'on reprécipite par l'éther. On recristallise plusieurs fois dans l'éthanol absolu jusqu'à point de fusion constant.

(VIII) + $(CH_3CO)_2O$: F 192°C. Analyse : $C_{11}H_{12}N_2O_3$, calculé %, C 60,05; H 5,50; N 12,73; trouvé %, C 59,86; H 5,53; N 12,56.

(XI) + $(CH_3CO)_2O$: F 148°C. Analyse : $C_{20}H_{20}N_2O_4$, calculé %, C 68,24; H 5,73; N 7,96; trouvé %, C 68,33; H 5,79; N 7,96.

(XII) + $(CH_3CO)_2O$: F 156°C. Analyse : $C_{20}H_{19}N_2O_6$, calculé %, C 60,50; H 4,82; N 10,59; trouvé %, C 60,32; H 4,94; N 10,56.

(*) Séance du 19 septembre 1966.

(1) F. Tiemann, *Ber.*, 22, 1889, p. 2412.
(2) J. Barrans, *Ann. Fac. Sc. Toulouse*, 25 (1961, imprimé en 1963), p. 9.
(3) G. Dunn, J. A. Elvidge, G. T. Newbold et coll., *Nature*, 164, 1949, p. 181.

(*Nouvelle Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la répartition du potassium dans un verre silico-sodo-calcique soumis à un échange* Na^+K^+. Note (*) de M. **Jean Tochon**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

La variation du coefficient d'interdiffusion en fonction de la concentration en ions K montre que les mobilités des ions K^+ et Na^+ dépendent de leurs concentrations. Les valeurs trouvées pour le coefficient apparent de diffusion sont en bon accord avec les résultats obtenus précédemment, comme dans le cas, par spectrométrie de rayons X, mais on observe une augmentation de l'énergie d'activation avec la température.

Nous avons déjà déterminé à l'aide de la spectrométrie de rayons X le coefficient apparent de diffusion de l'ion K^+ dans un verre silico-sodo-calcique soumis à un échange Na^+K^+ dans un bain de KNO_3 fondu [1]. Ce coefficient exprime la loi de variation avec le temps de la quantité totale de potassium introduite mais ne fournit aucune indication sur la répartition des ions en profondeur. On peut obtenir une telle mesure par une analyse de couches minces successives parallèles à la surface d'échange.

Les échantillons utilisés sont découpés dans un verre à glace commercial d'épaisseur 3,05 mm dont la composition a été donnée [1] et traités dans un bain de KNO_3 fondu. Les prélèvements opérés en vue de l'analyse par spectrométrie de rayons X sont effectués au moyen d'abrasions successives à l'aide de papier au carbure de silicium de granulométrie 320, et en présence d'alcool afin d'éviter toute hydrolyse. Pour tenir compte des contraintes superficielles souvent élevées, il convient de réaliser les abrasions alternativement sur l'une et l'autre faces. L'épaisseur des couches enlevées, évaluée à la microbalance, varie entre 5 et 50 μ environ.

L'analyse des produits enlevés est effectuée sur des disques de 30 mm de diamètre (2 à 4 pour chaque mesure) découpés dans les papiers abrasifs. La méthode utilisée consiste à déterminer le rapport des intensités des raies K_α du potassium et du calcium. On en déduit, au moyen d'un étalonnage préalable à l'aide de verres de composition convenable, le rapport des concentrations en potassium et calcium de la couche analysée. Avec l'hypothèse que le calcium n'intervienne pas dans les échanges ioniques, les mesures fournissent la concentration molaire relative :

$$C = \frac{K_2O}{K_2O + Na_2O}.$$

La figure 1 donne les résultats des mesures effectuées sur trois verres traités à 504°C, avec les temps de traitement : 922, 595 et 451 h. On a porté

en ordonnées la concentration relative définie ci-dessus et en abscisses la profondeur mesurée à partir de la surface. Pour la commodité de la représentation, nous utilisons des profondeurs X correspondantes à un temps réduit t_0 choisi arbitrairement. Si nous désignons par x la profondeur réelle, $X = x(t_0/t)^{1/2}$ puisque la diffusion est fonction de $x/\sqrt{t}$. Dans notre cas de figure, $t_0 = 922$ h. On constate que les points obtenus se groupent

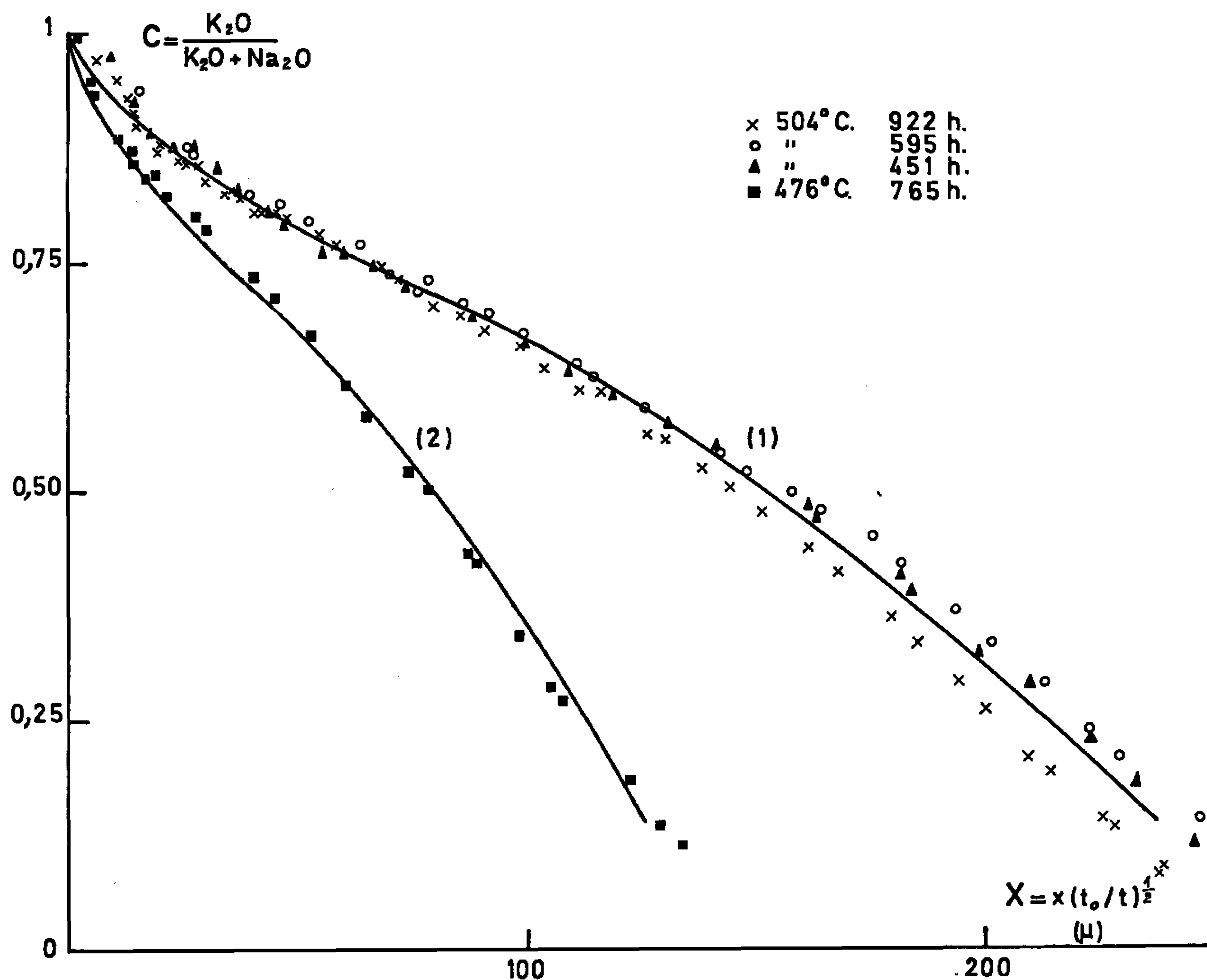


Fig. 1.

au voisinage de la courbe 1. La difficulté d'usinages plans parallèles peut expliquer la dispersion des mesures aux grandes profondeurs.

Nous avons également figuré les points obtenus pour 476°C et 765 h, résultats ramenés à 922 h, qui se répartissent sur la courbe 2. On vérifie qu'il suffit de multiplier les abscisses relatives à ces derniers points par un coefficient 1,91 pour les amener en coïncidence avec la courbe 1, ce qui vérifie l'identité du phénomène de diffusion pour ces deux températures. De ce rapport

$$\alpha = \left(\frac{D_{504°}}{D_{476°}}\right)^{\frac{1}{2}} = 1,91$$

reliant les coefficients apparents de diffusion D aux deux températures

étudiées, on déduit $D_{504^\circ}/D_{476^\circ} = 3{,}65$ et, en adoptant pour D une loi de variation en fonction de la température,

$$D = D_0 \exp - \frac{H}{KT}$$

on trouve une énergie d'activation H = 53 kcal/ion-g de potassium, valeur supérieure à celle que nous avons trouvée à température plus basse H = 33 kcal/ion-g de 365 à 455°C [1] en déterminant la quantité totale de potassium introduite.

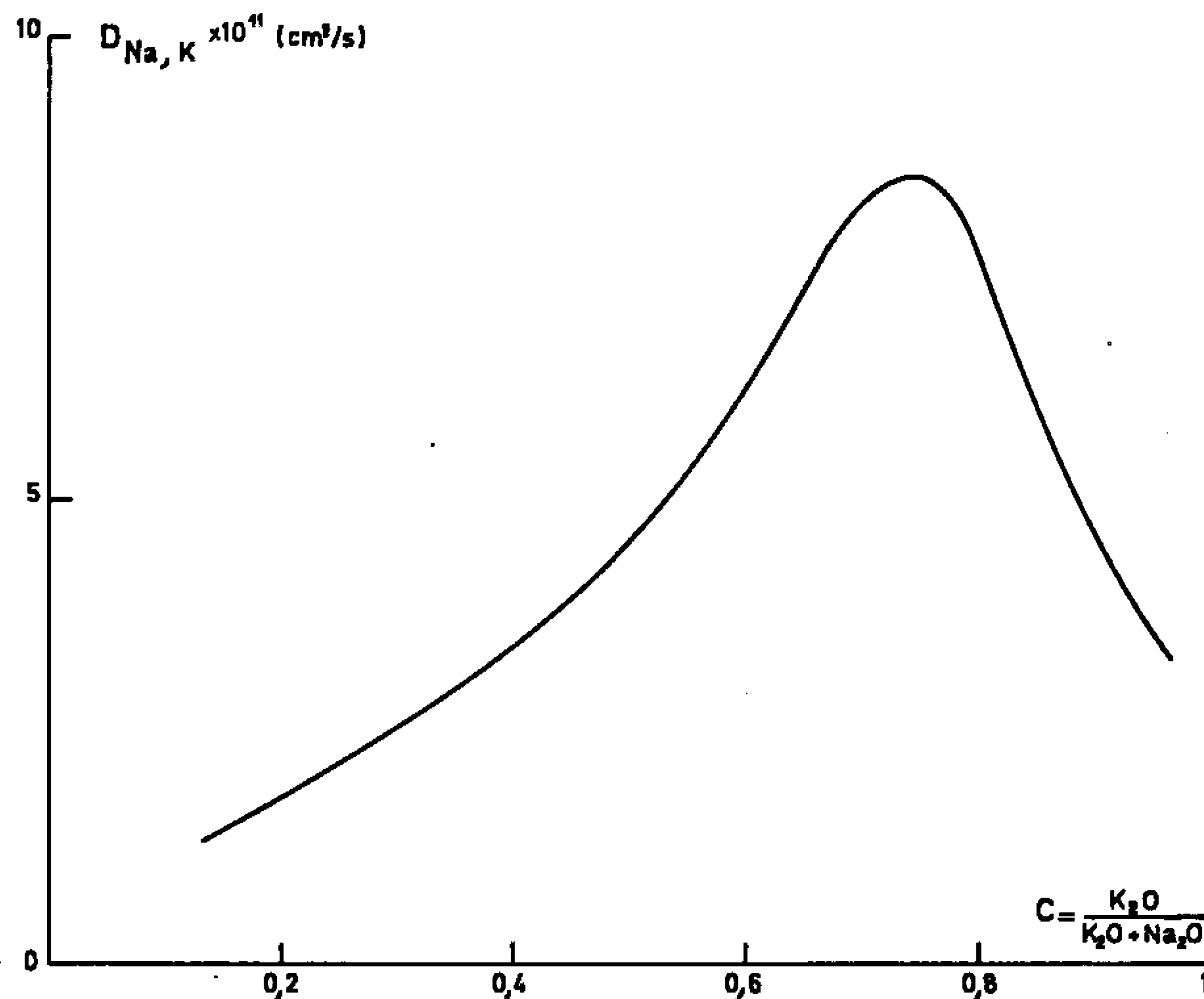


Fig. 2.

On observe que l'aire comprise sous la courbe 1 correspond à la masse totale de potassium introduite dans le verre, soit $2\sqrt{Dt/\pi}$. Le calcul donne

$$D_{504^\circ} = 4{,}96 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}^2/\text{s},$$
$$D_{477^\circ} = 1{,}36 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}^2/\text{s}.$$

La valeur trouvée à 476° fournit un point qui se situe sur le prolongement de la droite Log D = $f(1/T)$ donnée dans notre précédent travail.

Des courbes telles que 1 peuvent être employées pour déterminer la variation du coefficient d'interdiffusion $D_{Na,K}$ en fonction de la concentration. En nous appuyant sur la méthode décrite par Matano [2] et reprise par Crank [3], nous avons calculé :

$$D_{Na,K}(C) = -\frac{1}{2t}\frac{dx}{dc}\int_0^c x\,dc,$$

où t est la durée de traitement, x la profondeur au-dessous de la surface du verre et C la concentration relative $K_2O/(K_2O + Na_2O)$. La courbe 1

de la figure 1 permet de tracer la courbe de la figure 2, qui représente la variation du coefficient d'interdiffusion $D_{Na,K}$ pour la température de 504°C.

On sait qu'il est possible, moyennant certaines hypothèses, d'exprimer le coefficient d'interdiffusion en fonction des coefficients de diffusion de chacun des ions en présence ([4]) par la relation

$$D_{Na,K}(C) = \frac{D_{Na} D_K}{(1 - C) D_{Na} + C D_K}.$$

Si D_{Na} et D_K sont constants $D_{Na,K}$ ne présente pas de maximum. Par conséquent, dans notre cas, les mobilités des ions Na et K dépendent de la concentration C.

Le résultat est en accord avec les mesures de coefficients de diffusion effectuées par Evstrop'ev sur des verres (SiO_2, Na_2O, K_2O) ([5]), alors que Doremus ([6]) trouve au contraire, pour l'échange Na^+, Ag^+ dans un verre silico-sodo-calcique, des coefficients D_{Na} et D_{Ag} indépendants de la concentration.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

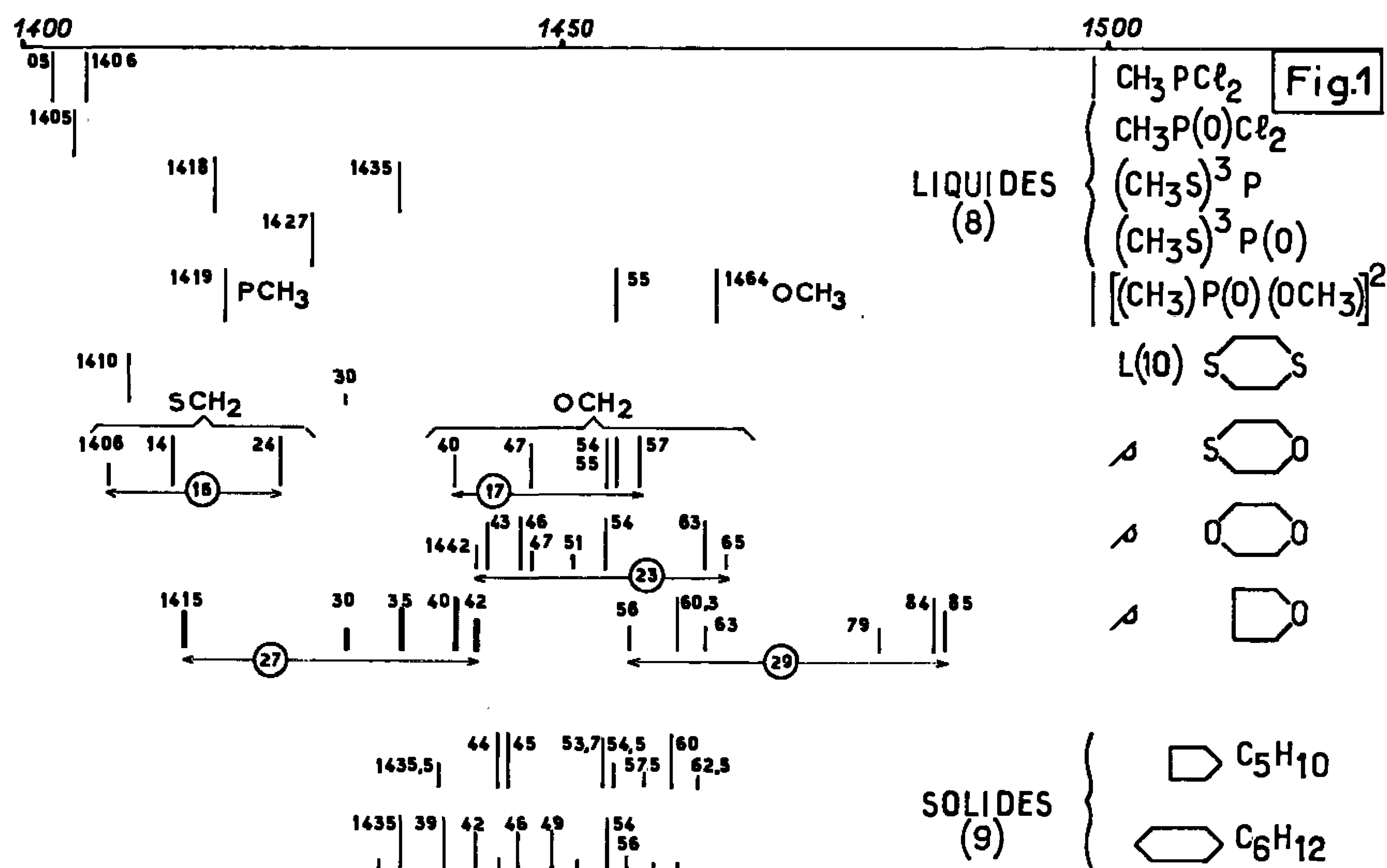
([1]) J. Tochon et C. Legrand, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4465.
([2]) C. Matano, *Jap. J. Phys.*, 8, 1932-1933, p. 109.
([3]) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, 1956.
([4]) F. Helfferich et M. S. Plesset, *J. Chem. Phys.*, 28, n° 3, 1958, p. 418-424.
([5]) K. K. Evstrop'ev, *The Structure of glass*, II, New York, 1960.
([6]) R. H. Doremus, *J. Phys. Chem.*, 68, n° 8, 1964, p. 2212.

(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques,*
Faculté des Sciences de Paris,
C. N. R. S. à Bellevue, Hauts-de-Seine
et *Laboratoire de la Compagnie de Saint-Gobain,*
52, *boulevard de la Villette, Paris,* 19e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, à basse température, de la perturbation des fréquences infrarouges par les orbitales de l'oxygène ou de l'azote. Fréquences de déformation* δ(CH). Note (*) de MM. **Jacques Le Brumant**, **Jean-Pierre Marsault** et **René Freymann**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans diverses publications précédentes, nous avons distingué les fréquences *de valence* ν(CH) normale et ν(CH ←) perturbée (distantes de 100 cm^{-1} environ) pour des composés organiques renfermant un atome d'oxygène ou d'azote [$(CH_3)_2O$ et $(CH_3)_2NH$ par exemple]. Nous nous proposons de montrer ici que les fréquences de déformation δ(CH) des mêmes composés, présentent également deux groupes de bandes infrarouges : *déformation* δ(CH) *normale vers les basses fréquences*, et *déformation* δ(CH ←) *perturbée, vers les hautes fréquences* (distantes d'environ 38 cm^{-1}).

Utilisant les mêmes méthodes que précédemment [(1), (2), (3)], nous avons examiné les spectres d'absorption correspondant aux fréquences de *déformation* de solides renfermant des groupements $-OCH_3$ et $-N(CH_3)$;

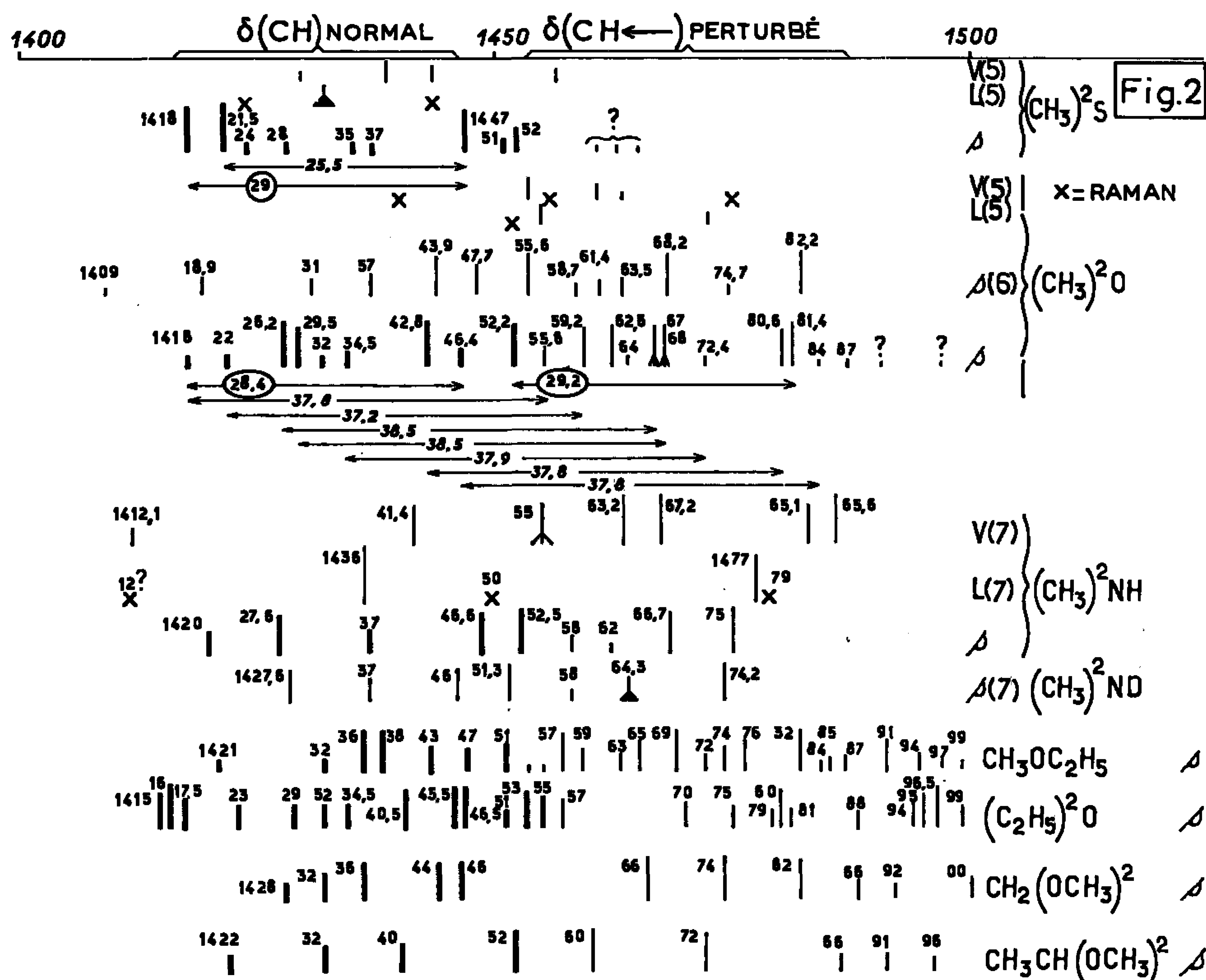


pour quelques molécules typiques, nous avons comparé les mêmes composés à l'état de vapeur (5), liquide [(4), (5)] et solide [(6), (7) et nos mesures].

Les figures 1 et 2 confirment que *seul l'examen des solides à basse température permet une discrimination correcte des fréquences normale et perturbée.*

Précisons toutefois que, tant pour ν(CH) étudié précédemment (3) que pour δ(CH), *les recherches à basse température doivent tenir compte de*

nombreux facteurs physiques : Transitions de phase solide-solide; Influence du traitement thermique; Possibilité d'interaction entre le composé étudié et des impuretés comme H_2O ou KBr de la lame sur laquelle il est déposé [11]; Nécessité de distinguer les diverses causes de structure fine : *a.* intramoléculaires : perturbation par les orbitales de O ou N, phénomène étudié ici; dédoublement isotopique; isomérie de rotation; couplage entre



spins nucléaires; *b.* intermoléculaires : levée de dégénérescence; couplages intermoléculaires; combinaisons entre vibrations interatomiques et vibrations du réseau.

C'est pourquoi, pour une même substance, dans des conditions *apparemment identiques*, on peut enregistrer des spectres nettement différents (*fig.* 2) : écarts entre nos mesures et celles de Buttler et Mc Kean [7], écarts entre nos propres mesures : Par exemple, pour $(CH_3)_2O$, on comparera les groupes de bandes à 1428,2 cm^{-1} (I), 1429,5 cm^{-1} (m), 1432 cm^{-1} (f), 1434,5 cm^{-1} (f) d'une part, et les groupes à 1431 cm^{-1} (m) et 1437 cm^{-1} (m) d'autre part.

Fréquences δ(CH) *normales.* — A partir des figures 1 et 2, nous avons reporté dans le tableau ci-dessous, les fréquences δ(CH) normales (à partir de mesures effectuées par divers auteurs et par nous).

	Liquide δ(CH) normal (cm⁻¹).	Solide δ(CH) normal (cm⁻¹).	Solide δ(CH ←) perturbé (cm⁻¹).
C_5H_{10} (9).........	~1453	1439 à 1462	–
C_6H_{12} (9).........	~1449	1435 à 1460	–
PCH_3 (8).........	~(1305) et 1405	?	–
$(CH_3)_2S$..........	~(1309) et 1431 (4)	1418 à 1452	–
$(CH_3)_2NH$........	1436 et 1477 (6)	1420 à 1448	1452 à 1475
$(CH_3)_2O$..........	1455 et 1472 (5)	1418 à 1446	1452 à 1487

Mlle Hérail (8) a confirmé le déplacement de δ(CH) dû à l'oxygène : elle a noté pour le composé $CH_3P(O)(OCH_3)_2$, d'une part (1310) et 1419 cm⁻¹ dû à PCH_3 et, d'autre part, 1455 et 1464 cm⁻¹ dû à $P(OCH_3)$.

Fréquences δ(CH) *normales et* δ(CH ←) *perturbées.* — La figure 2 rassemble nos mesures et celles d'autres auteurs [(5), (6), (7)].

Pour $(CH_3)_2S$ nous confirmons l'existence de δ(CH) normale entre 1418 et 1452 cm⁻¹ et l'absence de bande intense pour les fréquences supérieures à 1452 cm⁻¹. Par contre, les spectres de $(CH_3)_2NH$ et $(CH_3)_2O$, révèlent non seulement l'existence d'une bande δ(CH) normale mais en outre, *vers les hautes fréquences, l'existence d'une bande que nous attribuons à* δ(CH ←) *perturbé. Celle-ci n'avait pas été, jusqu'ici, distinguée de la précédente.*

Les figures 1 et 2 appellent les remarques suivantes :

1° Le sens inverse de déplacement des fréquences de déformations δ(CH) et de valence ν(CH).

$(CH_3)_2O$ solide.	Fréquences normales (cm⁻¹).	Fréquences perturbées. (cm⁻¹).
δ(CH)..........	1418 à 1448	1452 à 1487
ν(CH)..........	2913 à 2989	2812 à 2913

2° L'ensemble des raies δ(CH) comme l'ensemble des raies δ(CH ←) s'étend sur un intervalle compris entre 26 et 30 cm⁻¹ environ.

3° Il y a un écart constant d'environ 38 cm⁻¹ *entre une raie* δ(CH) *et une raie* δ(CH ←) [rappelons que l'écart correspondant est, d'environ 100 cm⁻¹ pour ν(CH)].

4° On comparera les positions respectives des raies de $(CH_3)_2S$, $(CH_3)_2O$, $(CH_3)_2NH$: la concordance entre les fréquences est assez remarquable.

5° L'existence de l'écart de 38,0 cm⁻¹ ($\pm$ 0,8) est précisée sur la figure 2 pour $(CH_3)_2O$. Le même écart a été observé notamment pour $(C_2H_5)_2O$, $CH_3OC_2H_5$ (produit préparé par M. Kinastowsky), et pour des acétals. De plus, pour les composés renfermant le groupement CH_3CH_2O, nous observons (*fig.* 2) une anomalie de ν(CH) et δ(CH) (raies supplémentaires) sur laquelle nous reviendrons.

6° Pour les composés hétérocycliques oxygénés et soufrés [qu'on comparera aux hydrocarbures cycliques étudiés par Le Roy (9)], les résultats diffèrent des précédents (*fig.* 1) : La simplicité relative de δ(CH) du

dioxanne est en contradiction apparente avec nos observations sur l'existence de ν(CH) et ν(CH ←) pour ce composé; ceci appelle de nouvelles expériences.

En résumé, les résultats précédents relatifs à δ viennent confirmer ceux concernant ν, mettant ainsi en évidence la nécessité de distinguer deux groupes de vibrations, normales et perturbées.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(1) R. Freymann, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 41; 205, 1937, p. 859; *Cahiers de Physique*, 14, 1943, p. 49.
(2) R. Freymann, *Colloque Cagliari-Sassari*, 1964, 1 vol., Pergamon.
(3) R. Freymann, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2637; 262, série C, 1966, p. 1620.
(4) Mlle M. T. Forel, *Thèse*, Bordeaux, 1962.
(5) J. Perchard, M. T. Forel et M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 632-667.
(6) A. A. Chalmers et D. C. Mc Kean, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1387.
(7) M. J. Buttler et D. C. Mc Kean, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 465.
(8) Mlle F. Hérail, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1493 et 1620.
(9) A. Le Roy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6079; 262, série C, 1966, p. 689.
(10) P. Tarte et P. A. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 70, 1961, p. 43.
(11) Durant, *Thèse*, Louvain, 1965 (Laboratoire du Professeur Van Meerssche).

(*Laboratoire de Physique expérimentale moléculaire,*
Spectroscopie hertzienne,
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les relations entre les directions de croissance de la rouille à la surface du fer et l'orientation du métal.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Kauffmann** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude de l'orientation des alignements de rouille observés à la surface de cristaux uniques de fer a été effectuée sur des plans respectivement voisins de { 100 }, { 110 } et { 111 }. Les directions de ces alignements sont dans ces trois cas compatibles, soit avec les traces de plans { 110 } de grande densité du métal perpendiculaires à la surface, soit avec le recouvrement des directions de grande densité ⟨ 111 ⟩ contenues dans ces plans.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué un certain nombre de résultats concernant la formation de la rouille à la surface de monocristaux de fer α. Celle-ci, bien qu'amorphe comme le montrent les méthodes de diffraction de rayons X et d'électrons, se présente sous forme d'aligne-

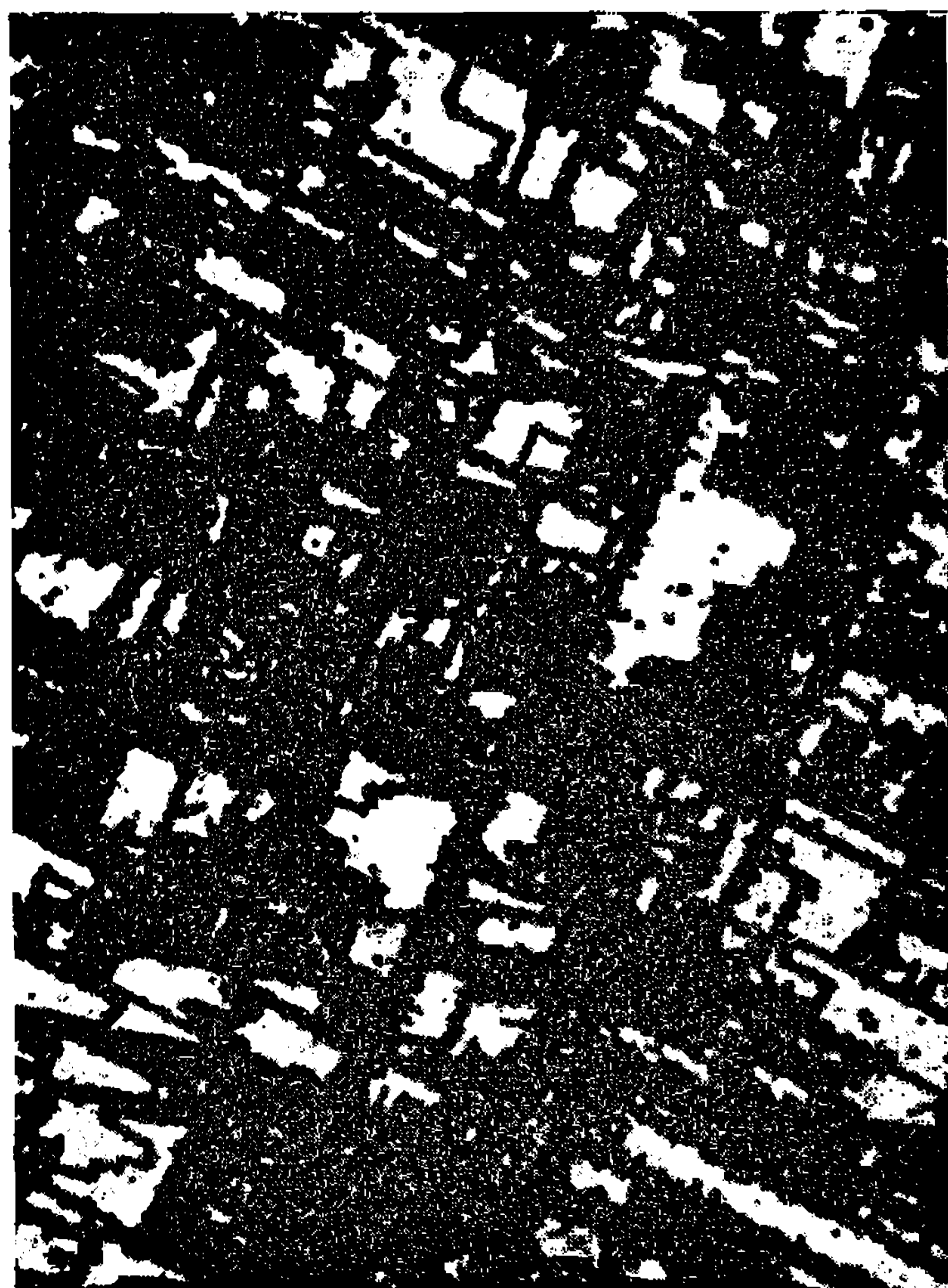


Fig. 1 *a*.

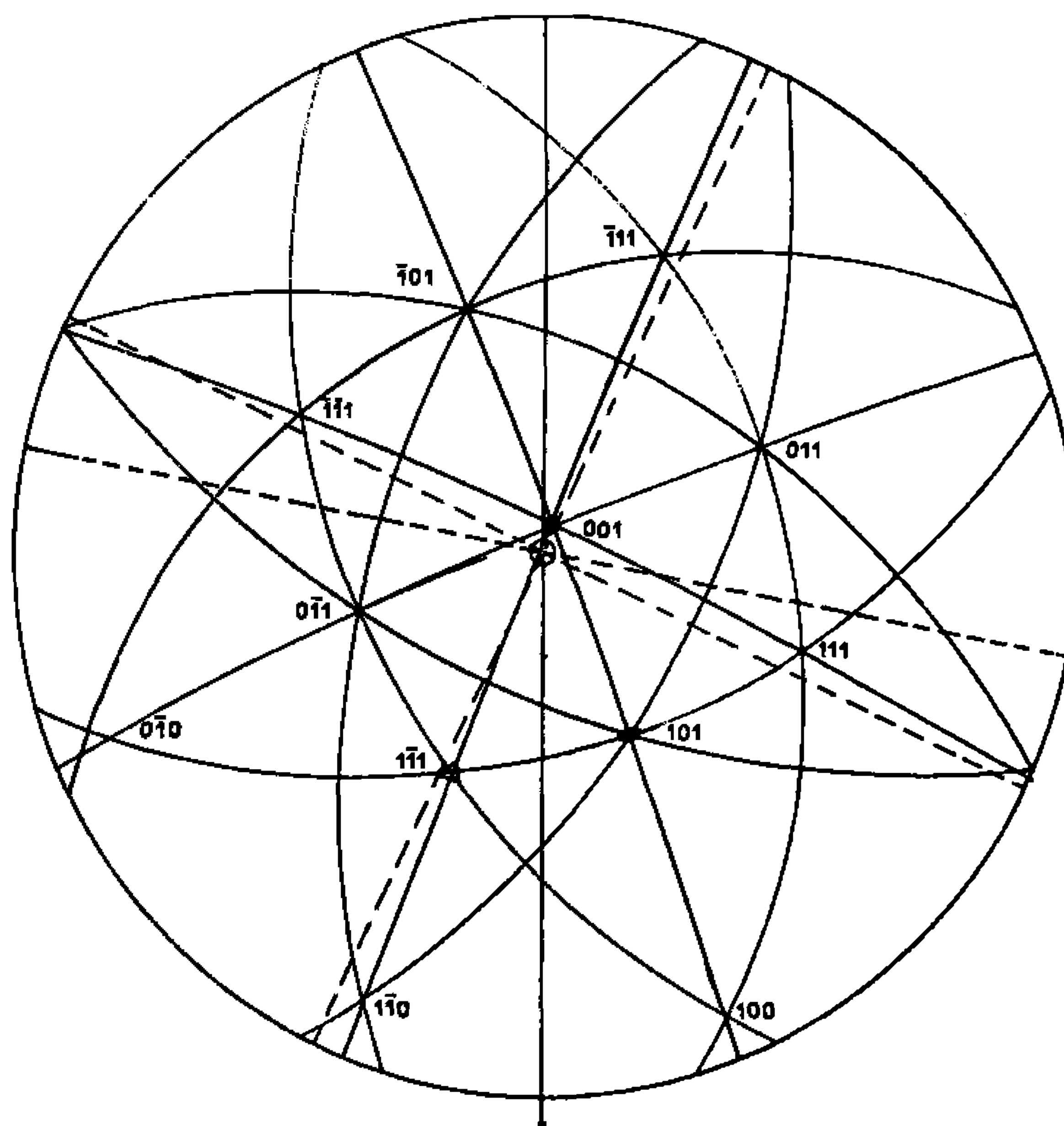


Fig. 1 *b*.

ments caractéristiques dont la direction dépend du métal sous-jacent. Ce sont ces directions particulières que nous décrirons ici. Rappelons au préalable le rôle joué par le plan { 100 } qui est celui sur lequel la formation de la rouille est la plus rapide, au moins dans le cas du métal nu, ce qui n'est plus le cas lorsqu'on a formé initialement un film mince continu d'oxyde.

En ce qui concerne le plan { 100 } la figure 1 *a* montre l'aspect micrographique de la rouille et la figure 1 *b* est la projection stéréographique correspondante sur un plan parallèle à la surface de l'échantillon. On voit que les deux directions principales de la rouille observées, représentées



Fig. 2 *a*.

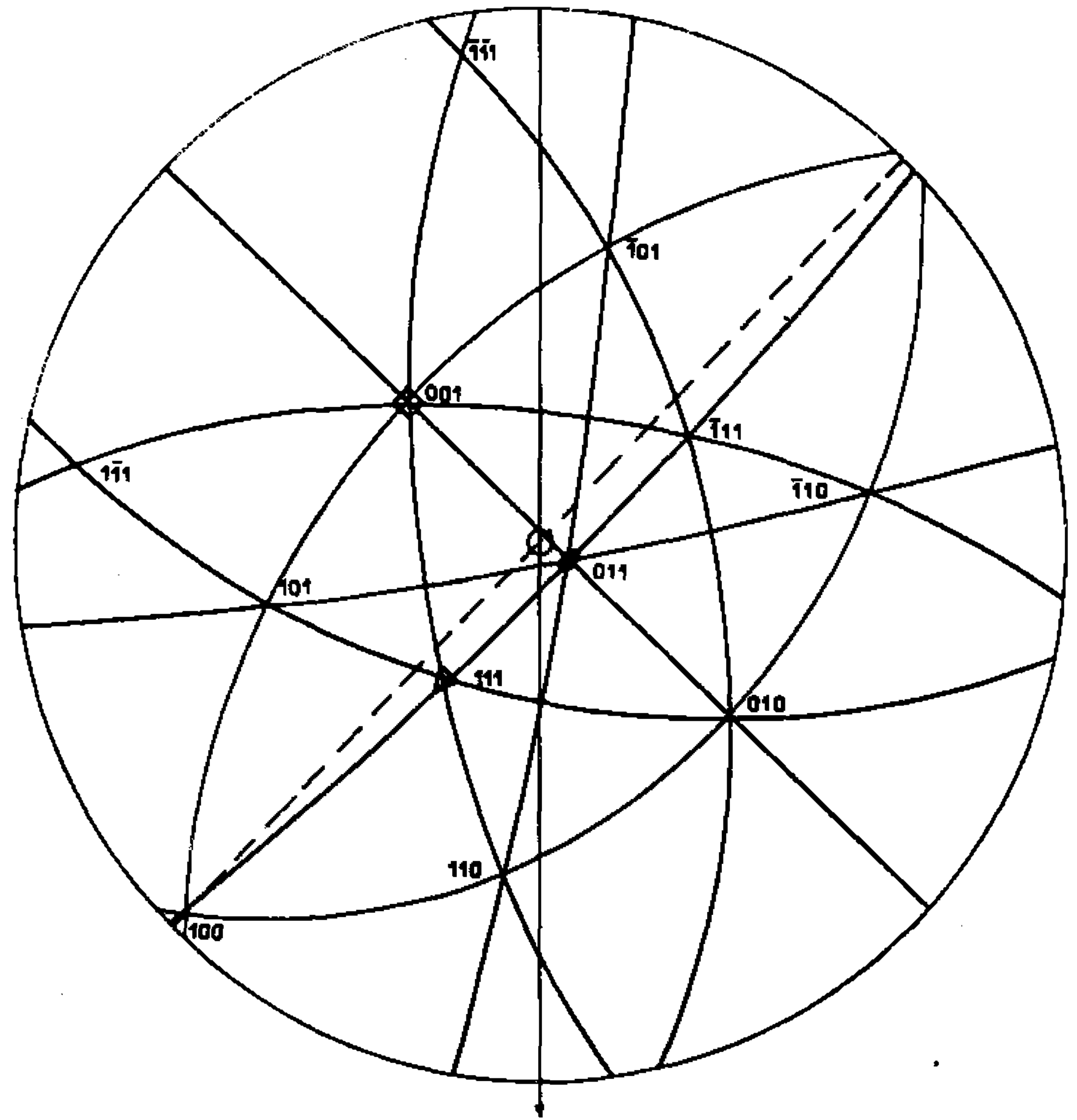


Fig. 2 *b*.



Fig. 3 *a*.

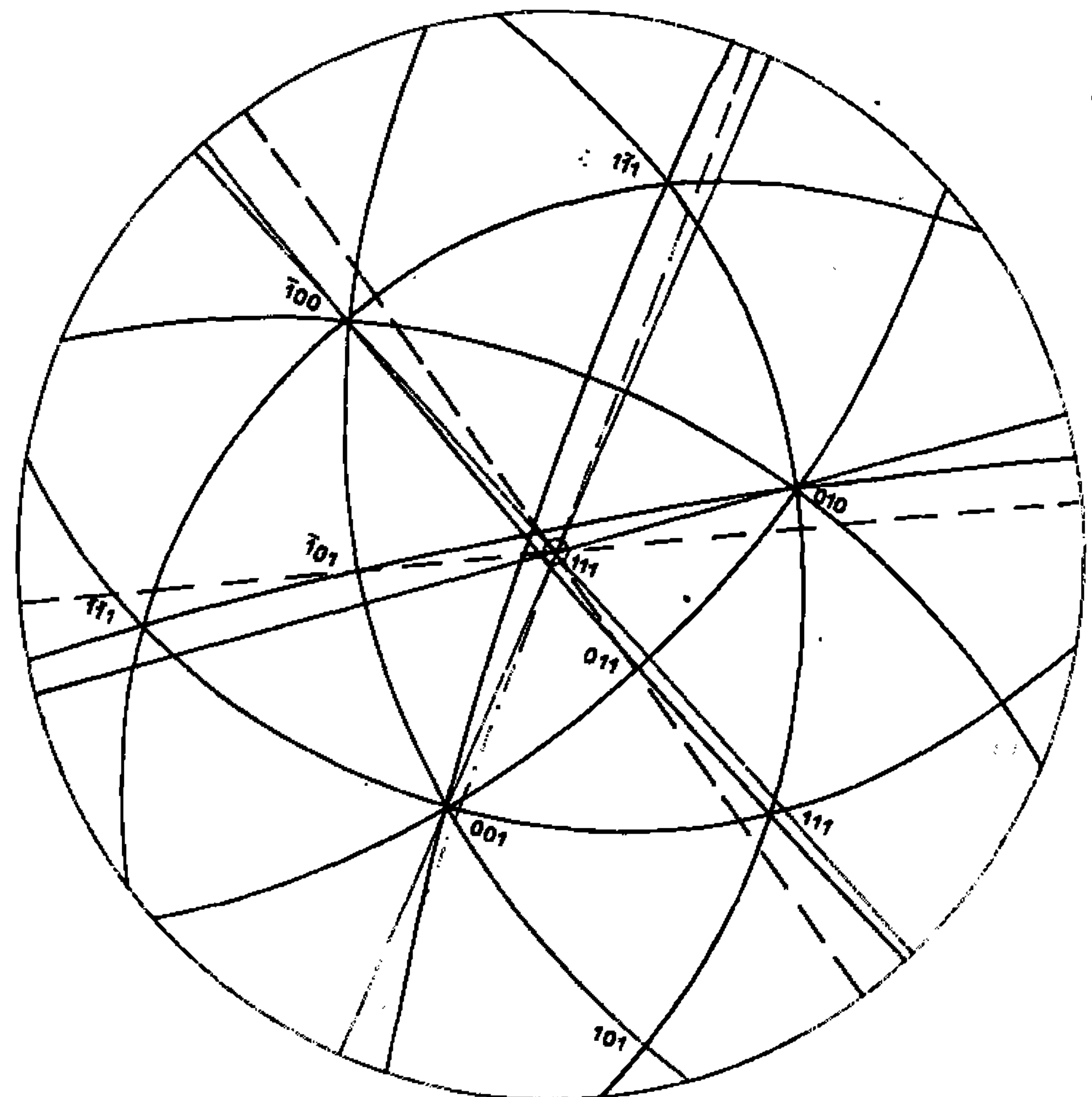


Fig. 3 *b*.

par des lignes en pointillé perpendiculaires entre elles correspondent à des directions ⟨ 110 ⟩ du fer α, c'est-à-dire aux diagonales des faces du cube et non aux arêtes, comme on aurait pu le supposer.

Dans le cas du plan { 110 }, on n'observe plus qu'une seule direction, moins nette peut-être que dans le cas précédent, et celle-ci représente

une direction ⟨ 100 ⟩ du fer, celle contenue dans le plan { 110 }. C'est ce que montrent les figures 2 *a* et 2 *b*.

Avec le plan { 111 }, on a trois directions de rouille possibles, c'est ce qu'indique la figure 3 *a*. On a en fait ici coexistence de plusieurs cristaux voisins de { 111 }. Nous considérerons le cristal de gauche sur lequel ont été formées au préalable des figures d'attaque selon une technique déjà décrite [2] et dont les côtés sont des traces de plans { 100 } du fer α. On voit ainsi que les alignements de rouille qui sont perpendiculaires à ces côtés sont des directions ⟨ 211 ⟩ du fer, c'est ce qu'indique la projection stéréographique correspondante (*fig.* 3 *b*).

Dans les trois cas étudiés précédemment les directions de rouille peuvent être considérées comme représentant, soit la trace des plans { 110 } du fer α perpendiculaires à la surface, soit le recouvrement de directions de plus

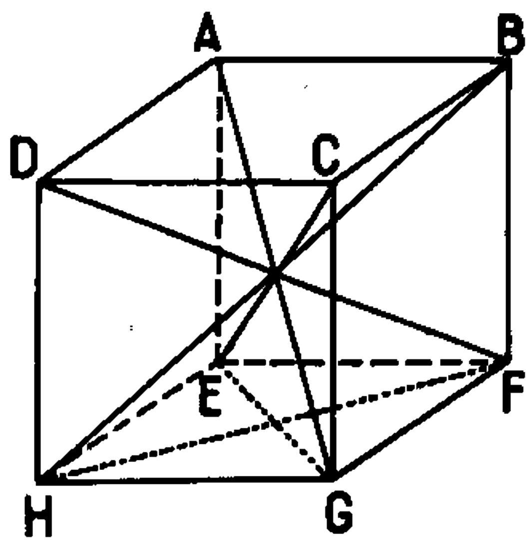


Fig. 4 *a*.

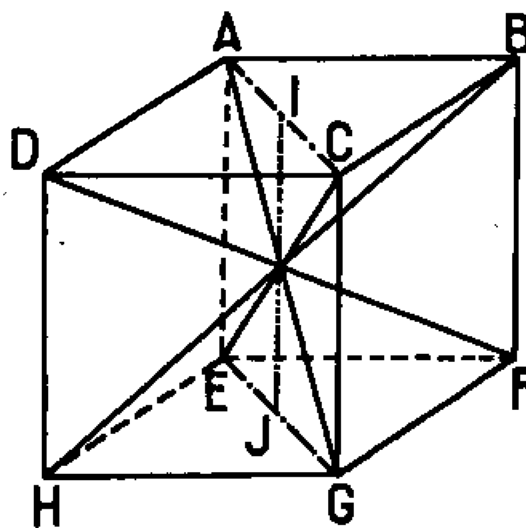


Fig. 4 *b*.

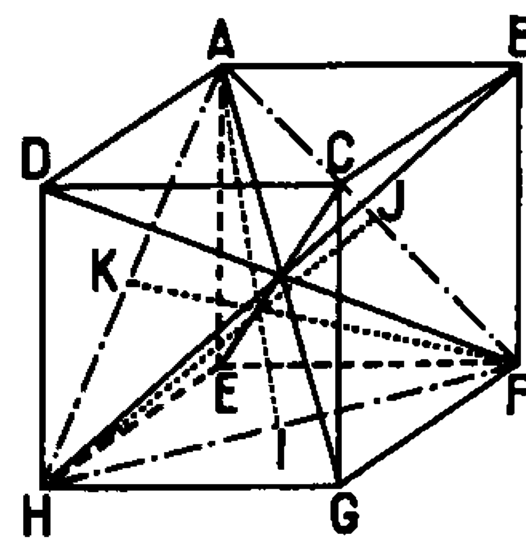


Fig. 4 *c*.

grande densité en atomes de fer, c'est-à-dire des directions ⟨ 111 ⟩ inclinées sur la surface du métal.

Ces résultats sont plus facilement accessibles à l'aide des schémas 4 *a*, *b*, *c* relatifs aux trois orientations principales étudiées.

La figure 4 *a* correspond à une orientation de la surface du métal de type { 100 }, soit EFGH. Les directions EG et HF sont celles de rouille et recouvrent respectivement soit les traces des plans { 110 } ACGE et DBFH, soit deux directions ⟨ 111 ⟩ contenues dans ces plans AG et EC d'une part et DF et HB d'autre part.

Le schéma 4 *b* est relatif à un plan de type { 110 }, ACGE. La seule direction de rouille observée est IJ, trace du plan DBFH ou recouvrement des directions contenues dans ce plan.

Le schéma 4 *c* correspond à un plan de type { 111 }, AHF, pour lequel ces trois directions de rouille sont AI, FK et HJ, c'est-à-dire les traces des plans { 110 } ACGE, DCFE, HCBE, ou correspondent aux recouvrements des directions ⟨ 111 ⟩ contenues dans ces plans.

Il semble que des écarts non négligeables à ces relations d'orientation s'introduisent lorsqu'on s'écarte des plans simples. Une étude systématique de ces écarts devrait conduire à mieux comprendre le mécanisme qui conditionne ces orientations.

En résumé la rouille, bien qu'amorphe, se dispose en alignements dont les directions dépendent de l'orientation du métal sous-jacent et sont compatibles, du moins sur les plans simples, avec un recouvrement des traces de plans ou de directions de grande densité du métal.

(*) Séance du 19 septembre 1966.

(1) J. BARDOLLE et J. P. KAUFFMANN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 532.

(2) J. BARDOLLE et J. MOREAU, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1416.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences d'Orléans, Château de la Source, Orléans, Loiret.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet isotopique de la décharge catalytique de l'hydrogène en présence de cobalt.* Note (*) de MM. **Aurelian Călușaru** et **Jaroslav Kůta**, présentée par M. Maurice Letort.

Des études polarographiques sur quelques processus dans l'eau lourde ont été effectuées par plusieurs auteurs ([1]). L'emploi de la méthode polarographique pour la détermination des effets isotopiques cinétiques a été fait plus tard ([2]). Dans la présente Note nous avons trouvé un effet isoto-

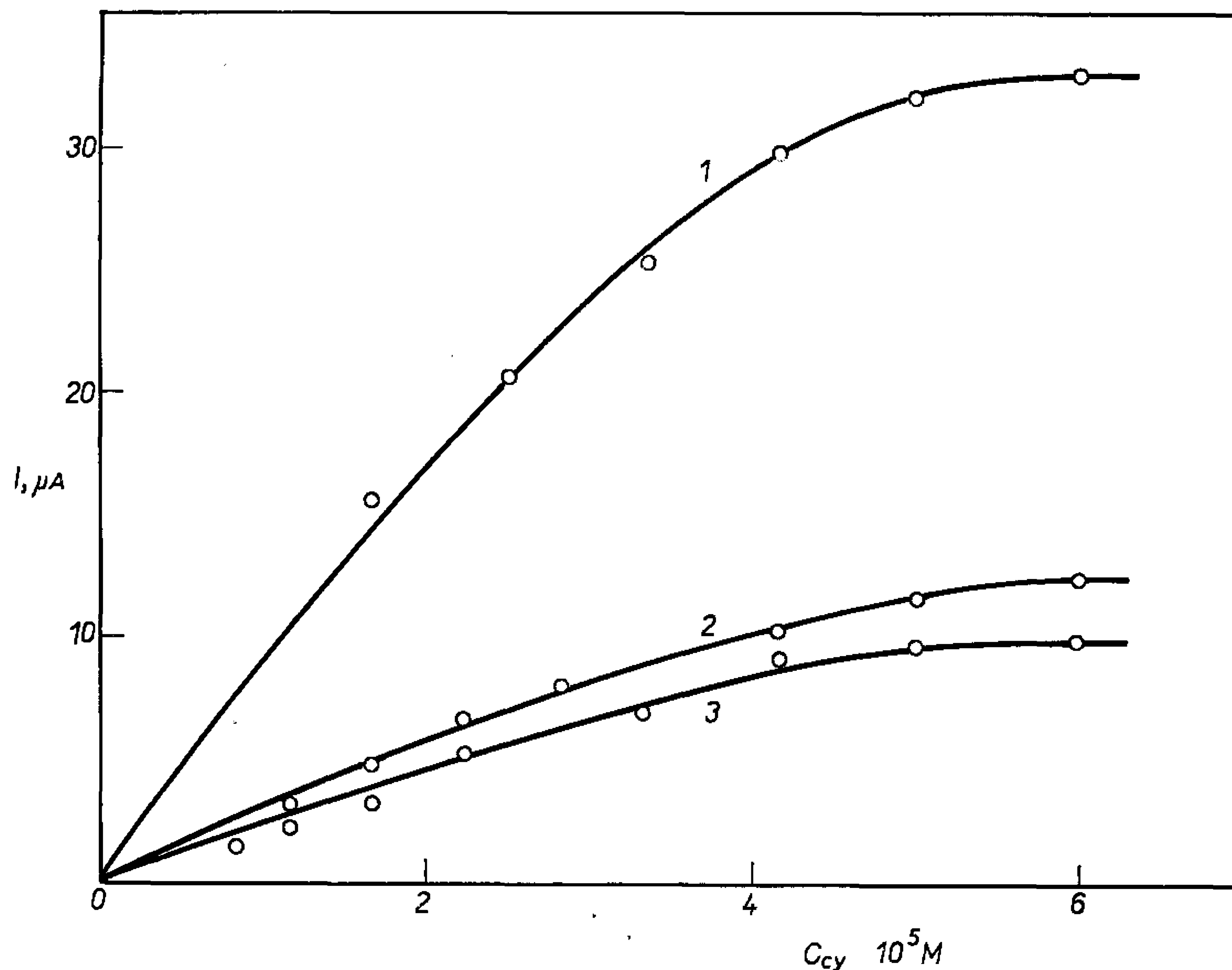


Fig. 1. — Variation de la hauteur de la vague catalytique en fonction de la concentration en cystéine.

1. $CoCl_2$, 10^{-3} M; NH_4Cl-NH_4OH, 10^{-1} M; gélatine, 0,01 %.
2. $CoCl_2$, 10^{-3} M; ND_4Cl-ND_4OD, 10^{-1} M.
3. Même solution (2) + gélatine deutérée, 0,01 %.

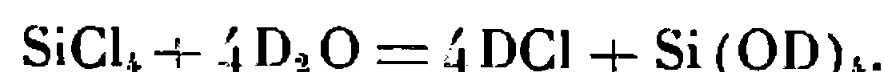
pique puissant, lors de la décharge catalytique de l'hydrogène en présence de cobalt.

Afin d'étudier cet effet isotopique, il est nécessaire d'employer des substances deutérées. La préparation de ND_4OD a été effectuée suivant la réaction :



$$Mg_3N_2 + 8D_2O = 2ND_4OD + 3Mg(OD)_2.$$

ND_3 a été séparé de $Mg(OD)_2$ par distillation et barbotage des gaz dans D_2O. Pour la préparation du DCl on a utilisé la réaction :



$$SiCl_4 + 4D_2O = 4DCl + Si(OD)_4.$$

L'azéotrope $DCl-D_2O$ a été séparé de $Si(OD)_4$ également par distillation. Par le mélange des solutions de ND_4OD et DCl on a obtenu une solution de ND_4Cl. Des cristaux de ND_4Cl se sont formés par l'évaporation du D_2O. La gélatine a été deutérée par dissolutions et évaporations répétées. La cystéine a été dissoute dans l'eau lourde pour obtenir une solution 3.10^{-2} M. Après 3 jours, à partir de cette solution nous avons préparé une solution 3.10^{-4} M dans D_2O.

L'influence de la concentration en cystéine sur la hauteur des vagues catalytiques, correspondant à la décharge de l'hydrogène et de deutérium

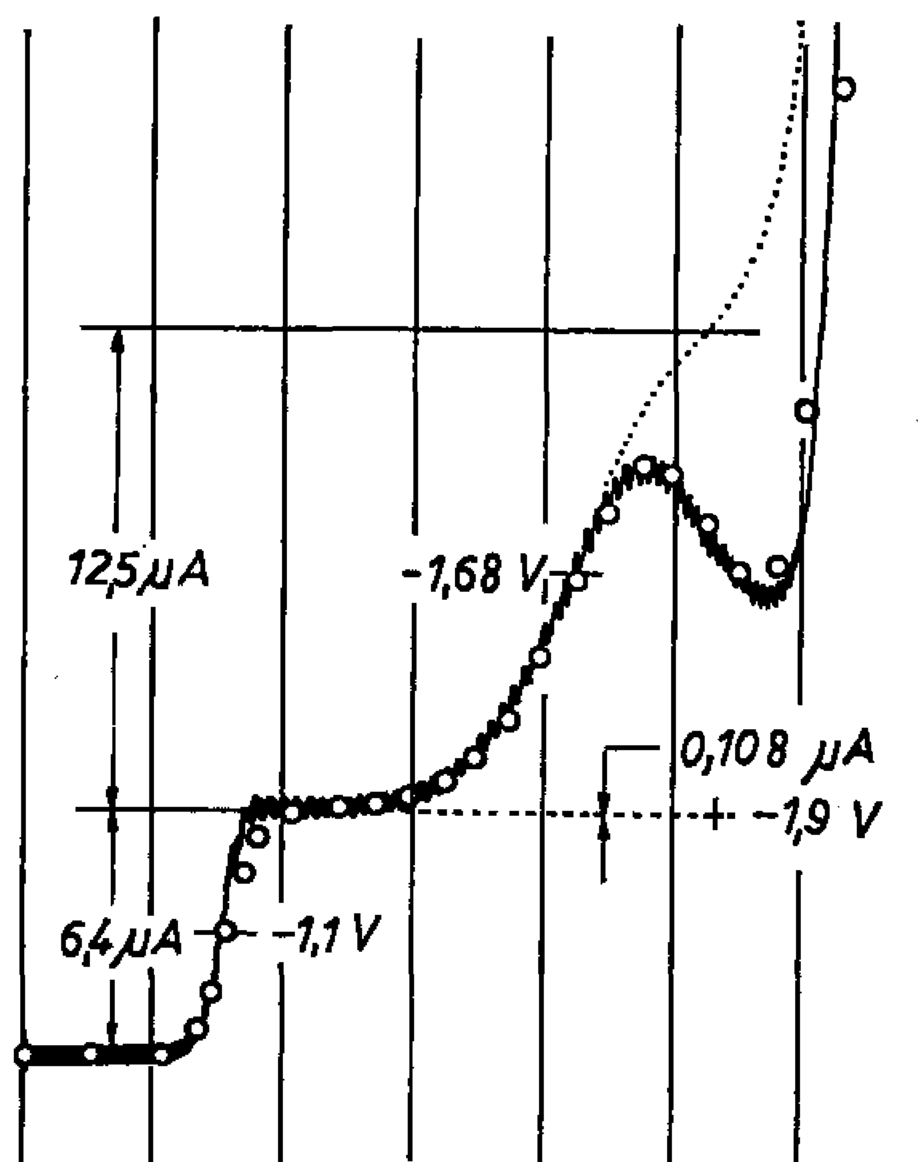


Fig. 2. — Polarogramme expérimental et points calculés au moyen de l'équation (8), ([3]) pour la solution : $CoCl_2$, 10^{-3} M; cystéine deutérée, $3,33.10^{-5}$ M; ND_4Cl-ND_4OD, 10^{-1} M; gélatine deutérée, 0,01 %. Potentiel de départ, — 0,8 V; — 200 mV/absc.; anode, mercure dans la même solution. La courbe supérieure (ligne en pointillé) représente la vague catalytique dans l'hypothèse du complexe actif non déchargeable.

en présence de cobalt est montrée sur la figure 1. On peut remarquer que les courbes ont la même forme, mais les valeurs correspondant au deutérium sont sensiblement plus petites. Pour la région où les courbes tendent vers la valeur limite, caractéristique des courants catalytiques, le courant, correspondant à la décharge de l'hydrogène est 3,36 fois plus grand que celui correspondant à la décharge du deutérium. La gélatine diminue la hauteur des vagues catalytiques (courbes 2 et 3, *fig.* 1).

Il est possible d'expliquer l'effet puissant de la substitution de l'hydrogène par le deutérium en considérant les différences entre les vitesses de protonisation et de deutération. Le nombre des ions de deutérium déchargés par une molécule de complexe catalytique actif est plus petit que le même nombre d'atomes d'hydrogène. Pour calculer ces nombres il est nécessaire d'utiliser l'équation de la vague catalytique [équation (8), ([3])]. Les points

calculés, représentés sur la figure 2, ont été obtenus pour le nombre d'ions de deutérium N_D, déchargés par molécule de complexe actif, ayant la valeur 238.

On a employé auparavant la même équation pour la décharge catalytique de l'hydrogène [4], dans les mêmes conditions que celles indiquées sur la figure 2 et l'on a trouvé $N_H = 740$ ions d'hydrogène déchargés par molécule de complexe.

Si l'on définit l'effet isotopique de la décharge catalytique de H et de D comme le rapport entre N_H et N_D, on obtient la valeur

$$\frac{N_H}{N_D} = \frac{740}{238} = 3,2$$

qui représente la valeur de l'effet isotopique considéré dans cette Note.

(*) Séance du 12 septembre 1966.

(1) J. Heyrovsky et O. H. Muller, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 7, 1935, p. 281; O. H. Muller, *Ibid.*, 7, 1935, p. 321; J. Novak, *Ibid.*, 9, 1937, p. 207; J. Heyrovsky, *Ibid.*, 9, 1937, p. 345.

(2) A. Calusaru, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 30, 1965, p. 4061.

(3) A. Calusaru, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 4.

(4) A. Calusaru, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 676.

(*Institut de Polarographie « Jaroslav Heyrovsky » de l'Académie Tchécoslovaque des Sciences, Vlašska,* 9, *Prague* 1, *Tchécoslovaquie.*)

CATALYSE. — *Mise en évidence de deux types de sites adsorbants à la surface d'un catalyseur par mesure de conductivité électrique.* Note (*) de MM. **Guy Brau**, **Bernard Claudel**, **Yves Trambouze**, **Henri Urbain** et **Jean Véron**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude de la conductivité électrique d'oxydes mixtes d'uranium et de thorium en présence d'oxyde de carbone nous a conduits à admettre l'existence d'au moins deux types de sites adsorbants à leur surface. Cette hypothèse est confirmée par un ensemble d'expériences.

Nous étudions actuellement les oxydes mixtes de formule générale $U_x Th_{1-x} O_{2+y}$ comme catalyseurs de l'oxydation de l'oxyde de carbone.

Ces oxydes sont préparés, soit à partir des oxalates mixtes uranium-thorium [1], soit à partir de solution de nitrate d'uranyle dans le nitrate de thorium fondu dans son eau de cristallisation [2].

Nous nous sommes assurés que ces deux méthodes menaient pour une valeur de x donnée, à la même valeur de y, pourvu que les oxydes soient placés suffisamment longtemps à leur température de préparation : 500°C, pour être en équilibre avec l'oxygène atmosphérique.

Nous avons effectué sur les oxydes ainsi obtenus, soumis à une désorption préalable sous vide, puis à une pression variable d'oxyde de carbone des expériences de conductivité électrique dans l'appareil déjà décrit [3]. La température a été fixée à 300°C dans tous ces essais. Tous ces oxydes se révèlent être, sous vide, des semi-conducteurs de type p, comportement normal pour des oxydes à oxygène excédentaire. Ils conservent ce type de semi-conductivité au cours de toutes les expériences dont il va être question.

Mais seuls ceux qui sont à faible teneur en uranium ($x \leq 0{,}01$), ont une conductivité qui diminue de manière monotone lorsque P_{CO} croît, comme on peut s'y attendre d'après le signe des porteurs de charge. Pour les oxydes plus riches en uranium, la courbe donnant $\log \sigma$ en fonction de $\log P_{CO}$ est d'abord croissante, puis décroissante (*fig.* 1).

La pression P_m de CO correspondant au maximum croît lorsque la valeur initiale de y croît (ce qui explique que le maximum passe inaperçu pour les faibles teneurs en uranium, où y est également faible). Plus précisément lorsqu'on représente $\log P_m$ en fonction de y, on obtient une droite dans un très large intervalle de variations (*fig.* 2).

Nous proposons l'interprétation suivante :

Il y a d'abord réduction de la surface adsorbante qui, comme la masse du solide, est excédentaire en oxygène. Si s_1 désigne un site d'adsorption

de CO, et O_Δ un atome d'oxygène superficiel excédentaire, les deux processus élémentaires sont les suivants :



(1 *a*) $$CO + s_1 \rightleftharpoons CO_{ads},$$



(1 *b*) $$CO_{ads} + O_\Delta \rightleftharpoons CO_{2\,ads}.$$

Le gaz carbonique adsorbé ainsi formé est accepteur d'électrons, et provoque donc l'augmentation observée de conductivité *p*.

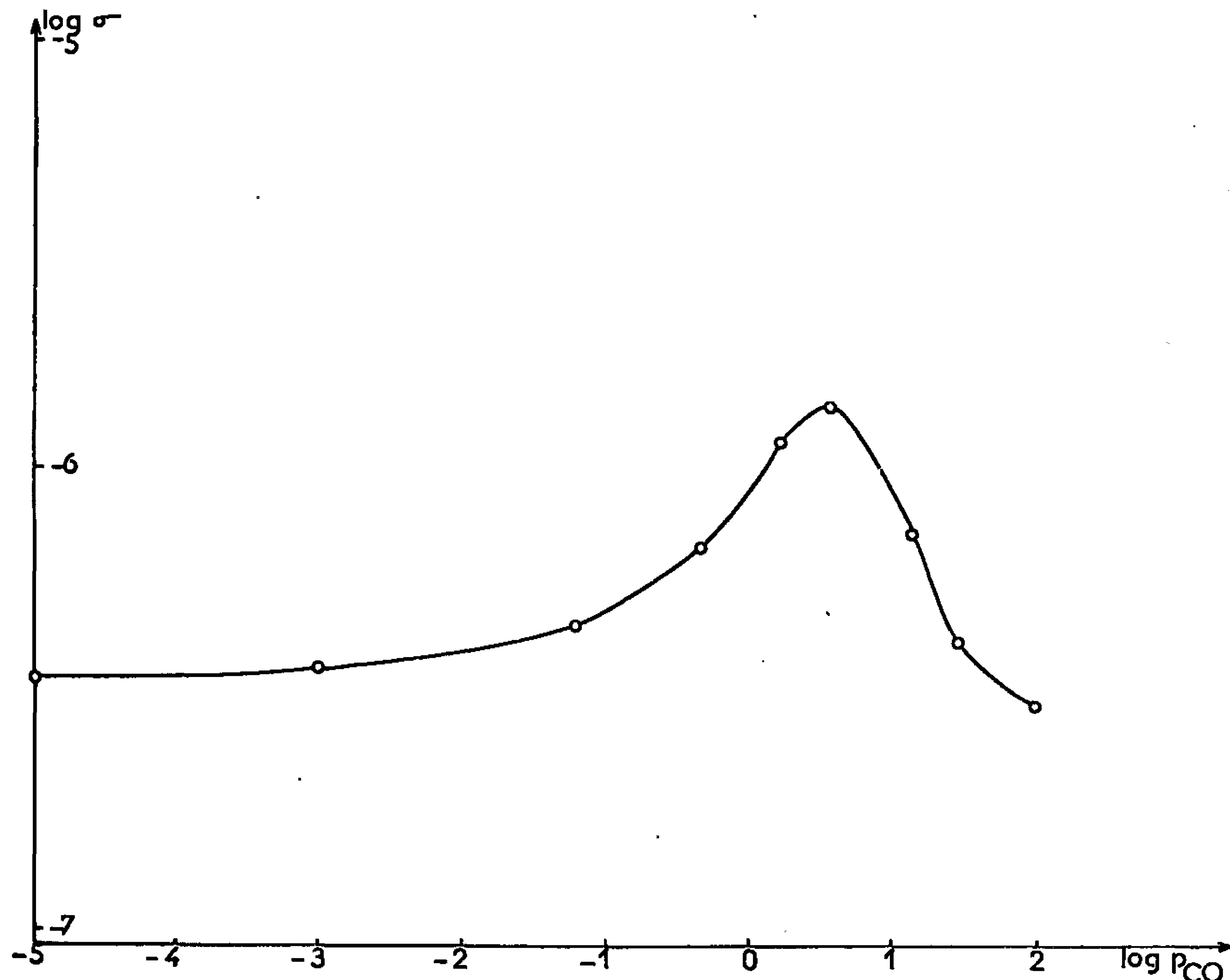


Fig. 1. — Variation de la conductivité d'un oxyde $U_xTh_{1-x}O_{2+y}$ en fonction de la pression d'oxyde de carbone.

Lorsque la réduction de la surface est terminée, il peut alors y avoir adsorption de CO sur d'autres sites s_2 :



(2) $$CO + s_2 \rightleftharpoons CO_{ads}.$$

Cette deuxième adsorption, qui n'est plus suivie d'aucune réduction, a pour effet normal la diminution observée de conductivité *p*.

Quant à la variation linéaire de log P_m en fonction de *y*, on peut l'interpréter de la manière suivante : lorsque la réduction des atomes O_Δ selon (1 *b*) est complète, le taux de recouvrement correspondant θ_m est proportionnel à *y* :

$$\theta_m = ay.$$

L'isotherme de Temkin appliqué à CO adsorbé sur les sites s_1 permet alors d'écrire

$$\theta_m = ay = \frac{1}{\gamma} \ln \lambda_0 P_m,$$

γ et λ_0 étant des constantes.

Donc

$$\ln P_m = \gamma a y - \ln \lambda_0.$$

D'où la variation linéaire de la figure 2.

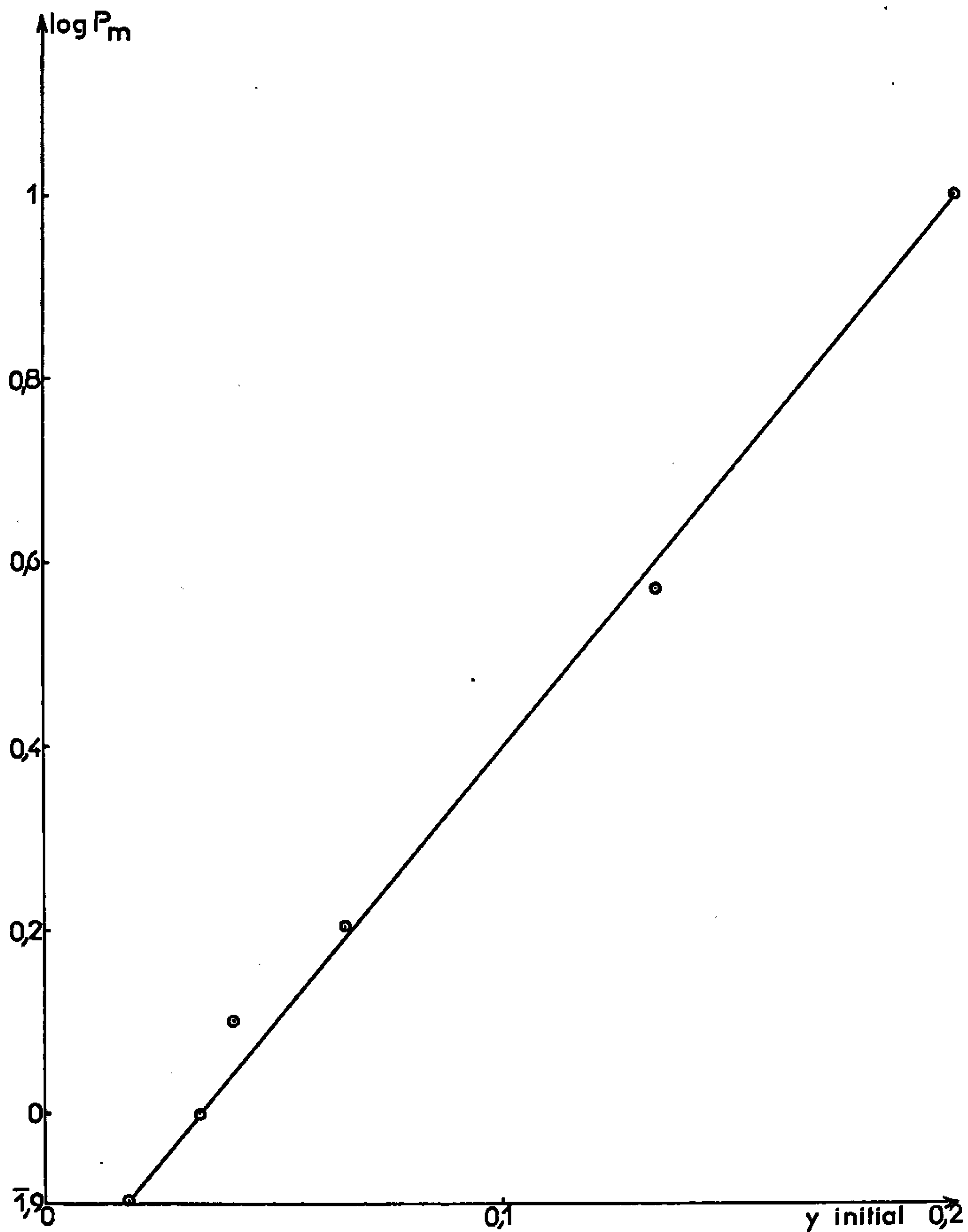


Fig. 2. — Variation de log P_m en fonction de y.

Pour corroborer cette interprétation, nous avons effectué les expériences suivantes :

1° si nous opérons, pour un oxyde donné, à une pression de CO fixée, inférieure à P_m, la variation de conductivité au cours du temps doit croître

jusqu'à un palier. Au contraire, à une pression P_{CO} fixée supérieure à P_m on doit retrouver sur cette courbe cinétique le maximum de conductivité. C'est effectivement ce qui est observé;

2° si la réaction (1 *b*) a effectivement lieu pour $P_{CO} \leq P_m$, tout le CO initial doit pouvoir être désorbé à l'état de CO_2. C'est bien ce que nous avons vérifié en employant une pompe à mercure permettant le recueil des gaz désorbés ([4]). Nous avons pu ainsi vérifier la relation $\theta_m = ay$;

3° la réduction de l'oxyde mixte doit pouvoir être mise en évidence par analyse chimique.

Effectivement, pour un oxyde de composition initiale $U_{0,049}Th_{0,951}O_{2,033}$ ($y = 0,033$) nous avons trouvé, après traitement sous une pression de CO égale à P_m : $y = 0,023$ (l'incertitude expérimentale sur y étant d'au plus 0,002) et vérifié que sous une pression de CO égale à 100 P_m : $y = 0,022$, c'est-à-dire qu'il n'y avait plus réduction de l'oxyde dans la partie descendante de la courbe de la figure 1.

En conclusion, il nous apparaît que l'ensemble de nos résultats corrobore de manière cohérente l'hypothèse de deux types de sites d'adsorption de l'oxyde de carbone à la surface de nos catalyseurs. Il nous semble particulièrement remarquable qu'ils puissent être mis en évidence par des mesures de conductivité électrique.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

([1]) G. Brau, R. Bressat, B. Claudel Y. Trambouze et H. Urbain, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1981.

([2]) H. Bottazzi, A. de Calmes, B. Claudel, H. Fould, Y. Ledoray et Y. Trambouze, Brevet français D. 1883 du 5 mars 1963.

([3]) B. Arghiropoulos, *Thèse*, Lyon, 1962.

([4]) I. E. Puddington, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., 16, 1944, p. 592.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., 39, boulevard du 11-novembre-1918, Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la formation d'un film semi-conducteur lors de la réduction polarographique des ions paramolybdiques.* Note (*) de MM. **Philippe Lagrange** et **Jean-Paul Schwing**, présentée par M. Paul Pascal.

La réduction polarographique des ions paramolybdiques produit, sur la goutte de mercure, un dépôt de MoO_2, $2H_2O$. Au-dessus d'une certaine concentration en ions $Mo_7O_{24}^{6-}$ ce dépôt, jouissant de propriétés semi-conductrices, peut former un film, vraisemblablement continu, et pouvant comporter plusieurs couches moléculaires.

L'acidification ménagée (1) d'une solution de Na_2MoO_4 dans NaCl 3M conduit, par une réaction unique et pratiquement totale, au paramolybdate de Delafontaine :



$$7\,MoO_4^{-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O.$$

On peut donc, connaissant x (nombre de moles de HCl ajoutées à une mole de Na_2MoO_4) calculer la concentration de $Mo_7O_{24}^{6-}$ pour toute solution molybdique préparée en présence de NaCl 3M, la condition $x < 1{,}14$ (acidité du paramolybdate de Delafontaine) étant toutefois respectée.

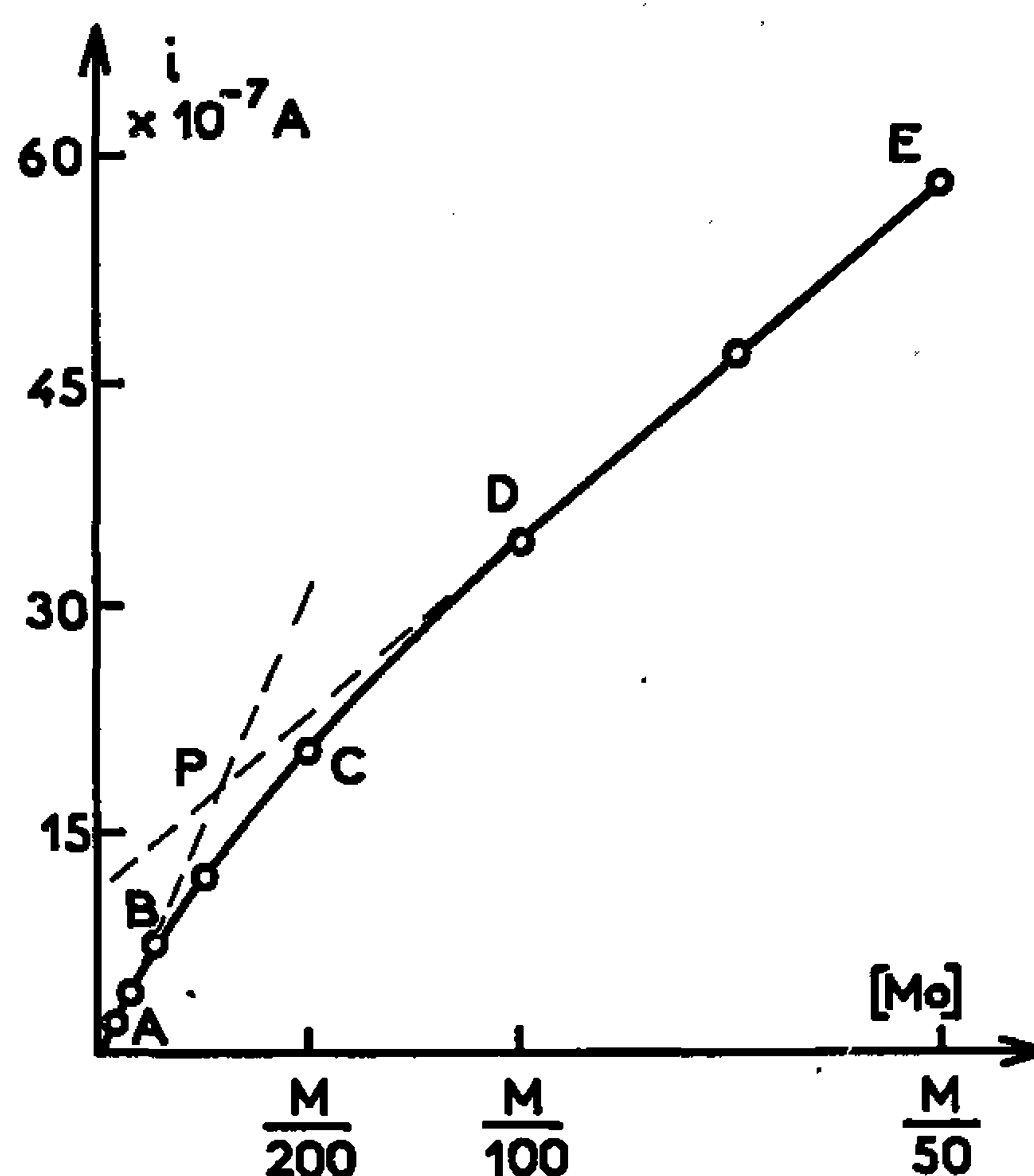


Fig. 1.

L'étude polarographique de ces solutions [(2), (3)] montre l'existence de deux vagues dont les hauteurs de palier sont mesurables à $-0{,}80$ et $-1{,}25$ V par rapport à l'électrode Ag-AgCl dans NaCl 3M utilisée comme électrode de référence dans l'ensemble de ce travail. La hauteur de palier est *approximativement* proportionnelle à la concentration du paramolybdate, l'ion simple MoO_4^{-} n'étant pas réductible dans ces condi-

tions. La figure 1 représente plus exactement la variation du courant polarographique i (ou de la hauteur de palier h) en fonction de la concentration globale c en molybdène, exprimée en atome-gramme de molybdène par litre, pour $x = 0{,}80$ et $v = -0{,}80$ V. On constate que cette courbe comprend deux segments rectilignes AB et DE reliés par une partie incurvée BD dont le milieu C correspond à une concentration de 1/200 d'atome-gramme de molybdène par litre. Si, dans la partie AB il y a proportionnalité entre i et c, comme le veut la relation d'Ilkovic, on peut penser que le passage progressif à la partie DE correspond à un changement dans la nature du mécanisme de réduction des ions paramolybdiques : il paraît naturel d'attribuer cette modification au produit de réduction de Mo^{VI} qui se forme sur la goutte de mercure.

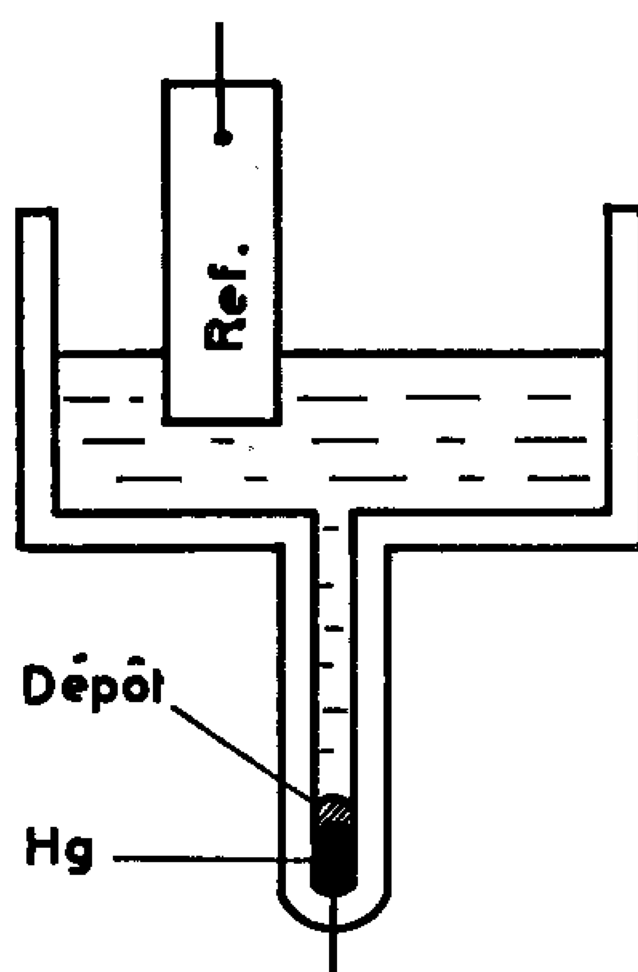


Fig. 2.

Afin de déterminer la nature de ce produit, nous avons électrolysé, sur cathode large de mercure, à $-0{,}80$ V et sans agitation, une solution molybdique d'acidité $x = 0{,}80$, de concentration $c = 0{,}125$ at-g de molybdène par litre et par ailleurs 3 M en NaCl. Il se forme un dépôt foncé, brun noir, ayant la composition MoO_2, $2\,H_2O$. Après élimination des deux molécules d'eau par chauffage à 500°C, sous azote, le produit obtenu présente les raies de diffraction de rayons X caractéristiques de MoO_2 (fiche A. S. T. M. n° 5-0452).

Ce résultat a été confirmé en réalisant l'électrolyse de la solution précédemment définie dans un tube capillaire (*fig.* 2) pendant une quinzaine d'heures. Le courant étant enregistré pendant toute la durée de l'électrolyse, la pesée du produit final permet de vérifier que la quantité d'électricité consommée correspond bien à la réduction de Mo^{VI} en Mo^{IV}.

Revenant maintenant à la courbe représentée sur la figure 1 on constate que le changement de pente présente son maximum de netteté aux environs du point C dont l'ordonnée est d'ailleurs pratiquement confondue avec

celle du point P, intersection des prolongements des segments AB et DE : le changement dans le mécanisme d'électrode se ferait donc lorsque le courant polarographique *moyen* dépasse environ 1,8 μA. Connaissant la durée de vie d'une goutte, le débit du capillaire ainsi que les dimensions d'une molécule de MoO_2, $2\,H_2O$ ([4]), on peut calculer que cette intensité critique correspond au recouvrement de la goutte de mercure, avant sa chute, d'une à deux couches monomoléculaires de MoO_2, $2\,H_2O$. Un calcul plus rigoureux, s'appuyant sur l'enregistrement du courant instantané correspondant à une seule goutte (sans amortissement du galvanomètre) conduit au même résultat. La figure 3 montre un tel enregistrement, effectué au potentiel de —1,25 V, d'une part pour une solution de $CdSO_4$ M/400 (courbe *a*) et, d'autre part, pour une solution M/200 de

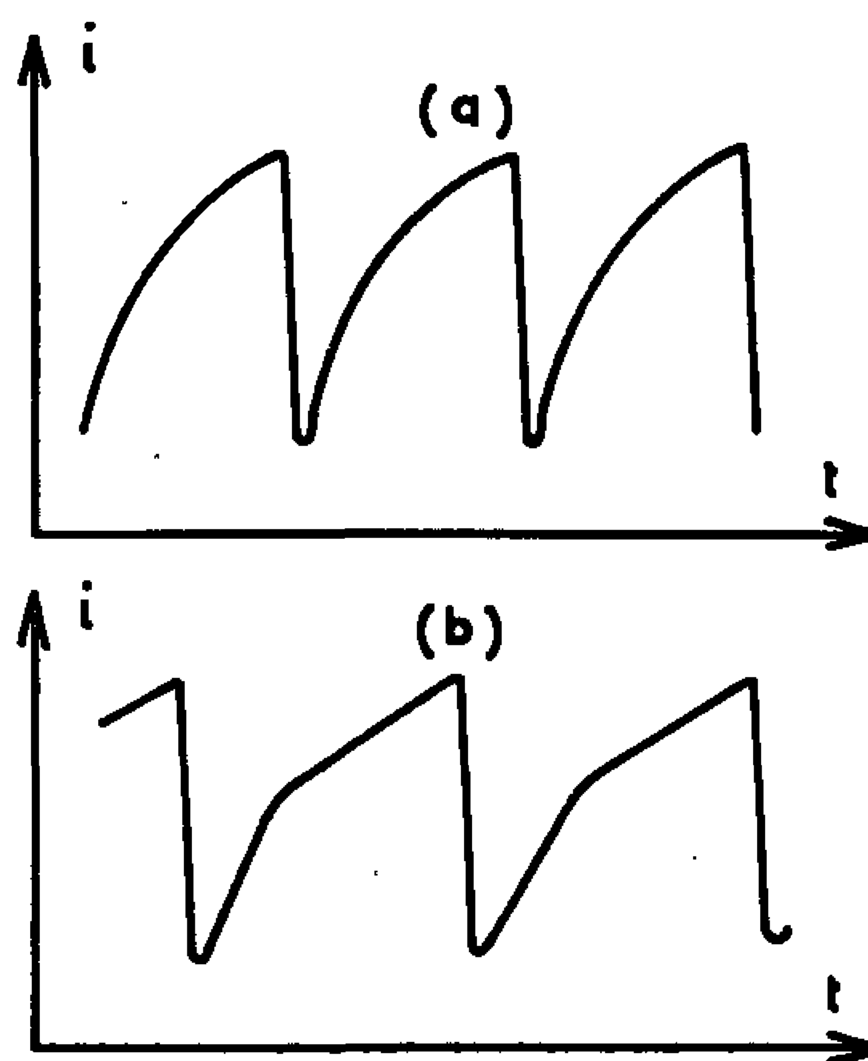


Fig. 3.

molybdate acidifié (courbe *b*) : on remarque sur l'enregistrement *b* un net changement de pente vers le milieu de la durée de vie d'une goutte; ce phénomène se retrouve d'ailleurs aussi, un peu moins net cependant, sur les enregistrements effectués à —0,80 V : il marque vraisemblablement le recouvrement complet de la goutte de mercure par le film de bioxyde de molybdène hydraté.

La réduction polarographique des ions paramolybdiques se fait donc, en solution diluée ($c <$ M/200), principalement au contact direct du mercure, alors que, pour les solutions plus concentrées la goutte de mercure se recouvre, avant sa chute, d'une ou plusieurs couches monomoléculaires de MoO_2, $2\,H_2O$. On peut penser que, dans ce dernier cas, les espèces réductibles diffusent à travers le film de MoO_2, $2\,H_2O$, pour être finalement réduites au contact du mercure. Cependant, comme le bioxyde de molybdène jouit de propriétés semi-conductrices ([4]), les espèces électroactives pourraient également se réduire à la surface externe du film,

tournée vers la solution. Un argument direct, en faveur de cette deuxième possibilité résulte d'une expérience effectuée avec le montage représenté à la figure 2 : lorsque le dépôt brun noir a atteint une certaine épaisseur on introduit dans le tube capillaire quelques grains blancs de sulfate de baryum; l'électrolyse se poursuivant on voit bientôt disparaître les grains blancs qui se recouvrent d'un film brun noir, prouvant ainsi la croissance de ce film par sa face supérieure, dirigée vers la solution.

Remarquons enfin que la relation

$$h_n = h_1 \left(\frac{c_n}{c_1}\right)^{0,88}$$

reliant les hauteurs de vague h_1 et h_n aux concentrations c_1 et c_n en molybdène (à x constant) se vérifie bien dans la région BD (*fig.* 1) pour laquelle elle a d'ailleurs été établie par l'un de nous (²). Nous comprenons maintenant que l'exposant 0,88 rend compte du changement progressif du mécanisme de réduction lorsque la concentration en paramolybdate augmente.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(¹) J.-P. Schwing, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 508.
(²) J.-P. Schwing, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4018.
(³) P. Lagrange et J.-P. Schwing, *Influence de la concentration du sel de fond sur les équilibres de condensation des molybdates : étude polarographique*, soumis pour publication au *Bulletin de la Société chimique de France*.
(⁴) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 1re édition, Masson et Cie, Paris, 14, 1959, p. 632.

(*Institut de Chimie de Strasbourg,*
1, *rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHOTOCHIMIE. — *Utilisation d'un laser à émission ultraviolette pulsé en photolyse-éclairs : Étude de l'état triplet de l'acridine.* Note (*) de M. **Lars Lindqvist**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a mis au point un appareil de photolyse-éclairs équipé d'un laser à émission ultraviolette pulsé comme source d'excitation. Une étude sur l'acridine dans le benzène montre que l'excitation par une impulsion laser est suffisante pour permettre l'observation du triplet $\pi - \pi$ de l'acridine. On n'obtient pas d'indication de formation de l'état triplet $n - \pi$; si cet état est peuplé, sa durée de vie doit être inférieure à 5.10^{-7} s.

La laser pulsé à azote [(1), (2), (3)] présente un grand intérêt comme source d'excitation en photolyse-éclairs, étant donné la brève durée de l'impulsion (10-20 ns) et l'activité photochimique ($\lambda = 3\,371$ Å) de la lumière émise. L'énergie totale de l'impulsion est cependant très faible (10^{-4}-10^{-3} J) ce qui réduit d'autre part les possibilités d'utilisation du laser.

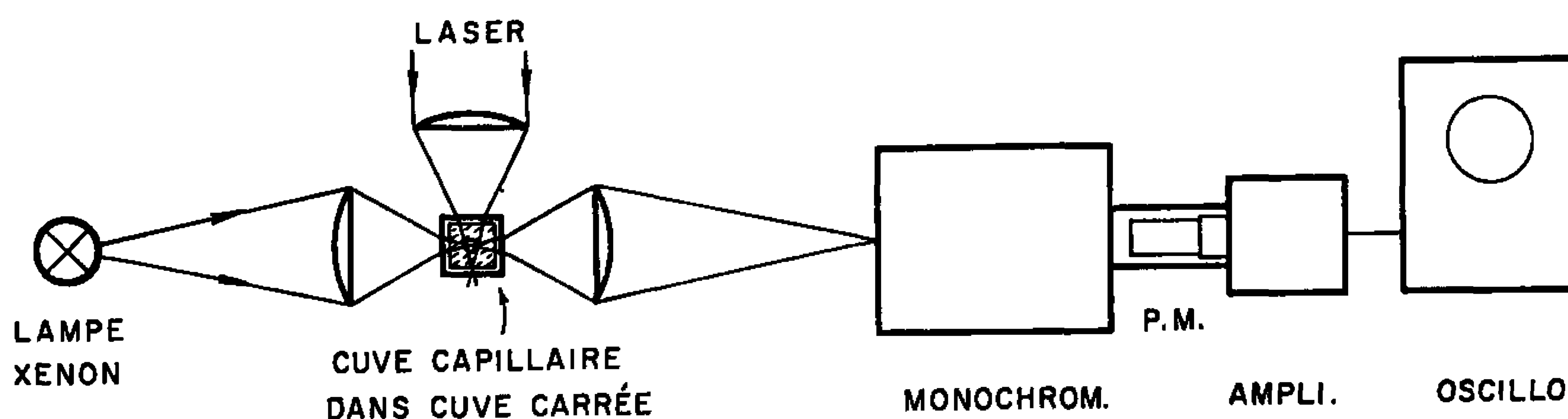
Nous avons au cours d'une étude sur l'état triplet de l'acridine fait des essais utilisant un laser à émission ultraviolette pulsé (4) comme source d'excitation, et nous avons observé que l'énergie émise est encore suffisante pour produire — dans des conditions appropriées — un changement transitoire mesurable de l'absorption lumineuse d'une solution d'acridine dans le benzène. Les résultats obtenus, décrits dans la présente Note, mettent ainsi en évidence les possibilités du laser en photolyse-éclairs. [Un article récent (5) décrit l'utilisation d'un laser déclenché à rubis comme source d'excitation en photolyse-éclairs; cependant, étant donné la grande longueur d'onde de l'émission, ce laser est d'un intérêt très restreint en photochimie.]

Appareillage. — Pour utiliser la lumière du laser à émission ultraviolette au maximum nous avons abandonné les conditions d'uniformité d'excitation généralement réalisées en photolyse-éclairs, et les résultats obtenus ne permettent par conséquent pas d'analyse cinétique quantitative. Le faisceau laser est condensé au moyen d'une lentille dans un tube capillaire de telle façon que le faisceau couvre la largeur du tube. Le capillaire (en pyrex; diamètre : 1,4 mm; épaisseur des parois : 0,1-0,2 mm) contient la solution à étudier, qui doit absorber 50-70 % de la lumière traversant le tube. L'impulsion laser produit un changement transitoire de l'absorption lumineuse de la solution; ce changement est observé à travers le capillaire à angle droit de l'axe du faisceau laser.

La figure montre les détails du dispositif de mesure. On projette l'image réduite (diamètre : 0,5 mm) d'une lampe ponctuelle (lampe au xénon, Osram XBO 150 W, alimentée en courant continu) à l'intérieur du volume irradié par le laser. Afin d'éviter une réfraction perturbante sur les parois du capillaire, celui-ci est plongé dans une cuve carrée en quartz contenant du benzène. On sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur (Bausch et Lomb H. I., *f*/3,5, bande passante 50 A) ; la lumière mono-

chromatique est détectée par un photomultiplicateur (EMI 9558 BQ, rés. anodique 5-20 kΩ). Le signal du photomultiplicateur est amplifié (dans un amplificateur cathodyne ayant un temps de montée de 100 ns) et mesuré en fonction du temps après l'excitation à l'aide d'un oscilloscope (Tektronix 585).

Étude de l'acridine. — On ne connaît pas encore définitivement la nature de l'état excité intervenant dans la photoréduction de l'acridine dans les solvants donneurs d'hydrogène. Kellmann et Dubois [6] ont montré que l'état triplet π-π (le triplet de plus basse énergie) n'est pas réactif; leurs résultats indiquent d'autre part que la réaction photochimique a lieu, au moins partiellement, à partir de l'état triplet n-π, qui est peuplé par intercombinaison non radiative à partir de l'état excité singulet. Ces auteurs ont étudié l'influence du biacétyl sur la vitesse de photoréduction de



Appareillage de photolyse-éclairs
utilisant un laser à émission ultraviolette puisé comme source photolytique.

l'acridine; en supposant qu'aussi bien l'état excité singulet que l'état triplet n-π interviennent dans la réaction, on obtient à partir de leurs résultats une durée de vie de 10^{-7}-10^{-6} s pour l'état triplet n-π. L'état triplet π-π dont la durée de vie est plus longue a été étudié par photolyse-éclairs [[7], [8]] et son spectre d'absorption déterminé.

Nous avons entrepris la présente étude afin de vérifier : 1° si l'intensité du laser à émission ultraviolette est suffisante pour permettre l'observation de l'état triplet π-π; 2° si la résolution temporelle est suffisante pour révéler la présence du triplet n-π.

On étudie une solution de 10^{-3} mol/l d'acridine dans le benzène (cristallisé deux fois et distillé). On élimine l'oxygène en faisant bouillir sous reflux et dans une atmosphère d'azote, durant 1 h, la solution (100 ml) dans laquelle la cuve capillaire est immergée. Le capillaire se remplit quand on arrête l'ébullition et est ensuite fermé avec un bouchon en téflon. On établit un flux d'azote autour du bouchon pour empêcher l'accès d'air pendant les mesures.

L'excitation par une impulsion du laser produit une augmentation transitoire de l'absorption de la solution dans la région de 4 000-5 000 Å, avec un maximum à 4 400 Å (15 % de diminution de l'intensité transmise

à cette longueur d'onde). On attribue cette absorption à la formation du triplet π-π qui a un maximum d'absorption à 4 400 Å. L'absorption transitoire diminue rapidement et est négligeable 100 μs après l'impulsion. Cette décroissance rapide est due à l'annihilation triplet-triplet qui est importante dans ce cas-ci où la concentration en triplet est élevée (de l'ordre de 5×10^{-5} mol/l pendant l'excitation).

Bien que l'acridine ne soit que très faiblement fluorescente dans le benzène, la fluorescence émise pendant l'impulsion laser est suffisamment intense pour perturber les mesures jusqu'à 0,5 μs après l'excitation. Après cet intervalle de temps l'absorption transitoire à 4 400 Å a déjà atteint son maximum et décroît régulièrement. Les résultats n'indiquent donc pas de présence du triplet *n*-π de l'acridine, et l'on en déduit que ce triplet doit avoir une durée de vie inférieure à 0,5 μs. Bien que la résolution temporelle se trouve ainsi réduite par la lumière parasite de fluorescence, on voit que la résolution est encore supérieure à celle qu'on obtient en utilisant un appareil de photolyse-éclairs ordinaire. Une modification est actuellement en cours qui doit porter la résolution jusqu'à environ 10 ns (la durée de l'impulsion laser).

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(1) H. G. Heard, *Nature*, 200, 1963, p. 667.
(2) D. A. Leonard, *Appl. Phys. Lett.*, 7, 1965, p. 4.
(3) R. Der Agobian, Communication présentée aux *Journées d'Études sur les applications du laser*, Besançon, 25-26 avril 1966.

(4) L'étude a été effectué au Laboratoire Central des Télécommunications à Paris, dans le service de M. Pauthier, où nous avons utilisé le laser à émission ultraviolette, mis au point par M. Der Agobian et avec lesquels nous avons eu des discussions fructueuses.

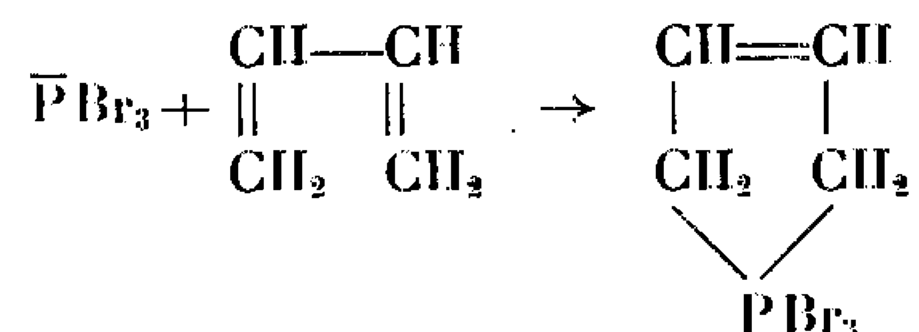
(5) W. F. Kosonocky, S. E. Harrison et R. Stander, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 831.
(6) A. Kellmann et J. T. Dubois, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2518.
(7) G. Jackson et G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, A, 260, 1960, p. 13.
(8) A. Kellmann et L. Lindqvist (article en préparation).

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

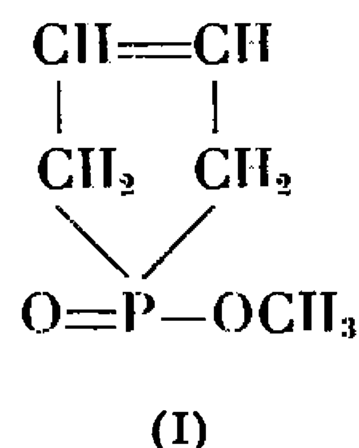
SPECTROCHIMIE. — *Données spectrales sur le 1-oxo 1-hydroxy 3.4-diméthyl-phospholène-3, sur son ester méthylique et sur son sel de sodium.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié les spectres infrarouges, R. M. N. du proton et du phosphore d'un certain nombre de dérivés de l'hétérocycle 3.4-diméthyl-phospholène-3.

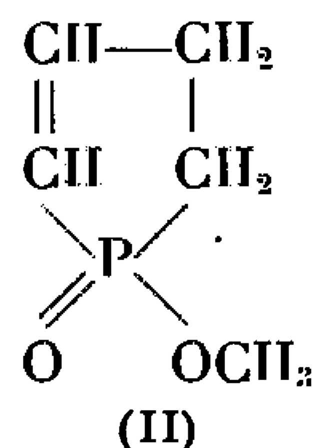
En 1963, Hasserodt, Hunger et Korte ([1]) montrèrent que les trihalogénures de phosphore s'additionnaient sur les diènes conjugués; par exemple :



Par alcoolyse des produits d'addition *en présence de base*, ils obtinrent les esters *isomérisés* [formule (II)]; par exemple, avec le méthanol :



(I)



(II)

Dans une deuxième publication ([2]), ces mêmes auteurs obtinrent les esters *non réarrangés* [formule (I)], par alcoolyse des composés d'addition tribromés *en l'absence de base.*

Des auteurs russes ([3]) ont repris ces expériences et ont notamment préparé le 1-oxo 1-hydroxy 3.4-diméthylphospholène-3 par simple hydrolyse du composé d'addition correspondant.

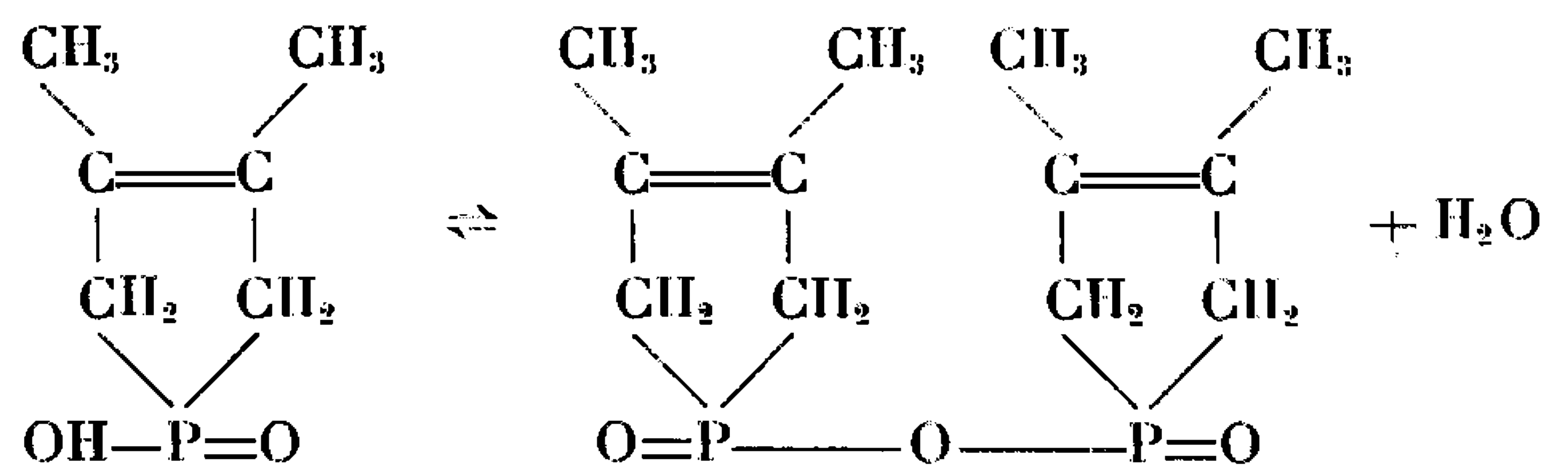
Dans la présente étude, on a préparé le produit précité, son ester méthylique et son sel de sodium pour étudier leurs propriétés spectrales.

Spectres infrarouges. — Pour l'acide et le sel qui sont solides, on a utilisé la technique du pastillage (1 mg de produit pour 400 mg de KBr). L'ester liquide a été utilisé sans solvant.

Ci-dessous sont résumées les principales caractéristiques des spectres obtenus (données en cm^{-1}) :

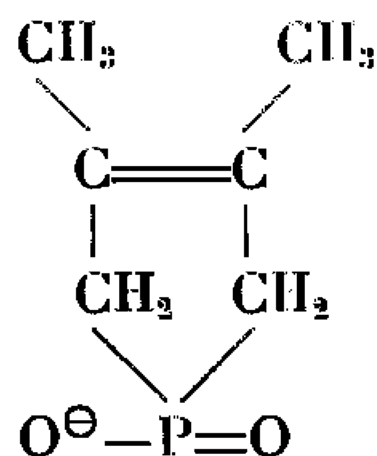
	ν(C=C).	ν(P=O).	ν[P—(O—C)].	ν(P—O—H).
Acide....................	1650	1247	–	2 250
Sel de sodium...........	Absente	1190-1164	–	–
Ester méthylique.........	»	1250	1035	–

Le fort décalage vers les faibles fréquences de la bande P—OH laisse supposer l'existence d'un fort pont hydrogène dans l'acide. D'autre part, le spectre de l'acide contient également des bandes intenses à 1103 et 953 cm^{-1}. Cette dernière bande est attribuable à P—O—P. L'acide serait donc en équilibre avec son anhydride.



ce que le spectre R. M. N. du proton ne semble pas confirmer.

Le spectre du sel de sodium contient, en outre, une très forte bande à 1050 cm^{-1} qu'on peut attribuer à l'ion par analogie avec les phosphates et phosphonates qui présentent une bande dans cette région.



D'autre part, la forte symétrie de l'ion permet d'expliquer l'absence de la bande correspondant à la double liaison.

L'ester est légèrement hygroscopique, ce qui explique l'apparition au bout d'un certain temps des bandes de l'eau vers 3 400 cm^{-1}. De plus, l'ester isomère présente une bande C=C à 1602 cm^{-1} (conjugaison avec P=O).

Spectres R. M. N. du proton (*fig.* 1). — L'ester et l'acide ont été dissous dans $CDCl_3$, le sel de sodium dans D_2O.

Dans les trois cas, le spectre comprend un pic CH_3 en β d'une double liaison (1,71-1,72.10^{-6}), ainsi qu'un doublet CH_2P. Dans le cas de l'acide, on peut résoudre un couplage $\underline{H}_3C(=C)\,C\underline{H}_2P$ d'environ 1 c/s. Il est masqué par l'élargissement général des raies dans le cas de l'ester et du sel. En ce qui concerne le doublet CH_2P, le couplage phosphore-proton varie faiblement suivant le composé (12,6 pour l'acide; 12,1 pour le sel; 12,3 pour l'ester); par contre, le déplacement chimique est bien plus sensible à la nature du substituant porté par le phosphore (respectivement $2,46_5$, 2,23 et 2,37.10^{-6}).

De plus, on note dans le cas de l'ester, la présence du doublet CH_3OP ($J = 11,4$ c/s à $3,66_5.10^{-6}$) en accord avec les observations faites sur d'autres groupements de même nature ([4]).

Pour l'acide en solution saturée dans $CDCl_3$, on constate un très fort déplacement du pic du proton OH, qui se trouve à $11,98.10^{-6}$ (contre $4,70.10^{-6}$ environ pour les protons de l'eau), ce qui permet d'affirmer que l'acide est fort.

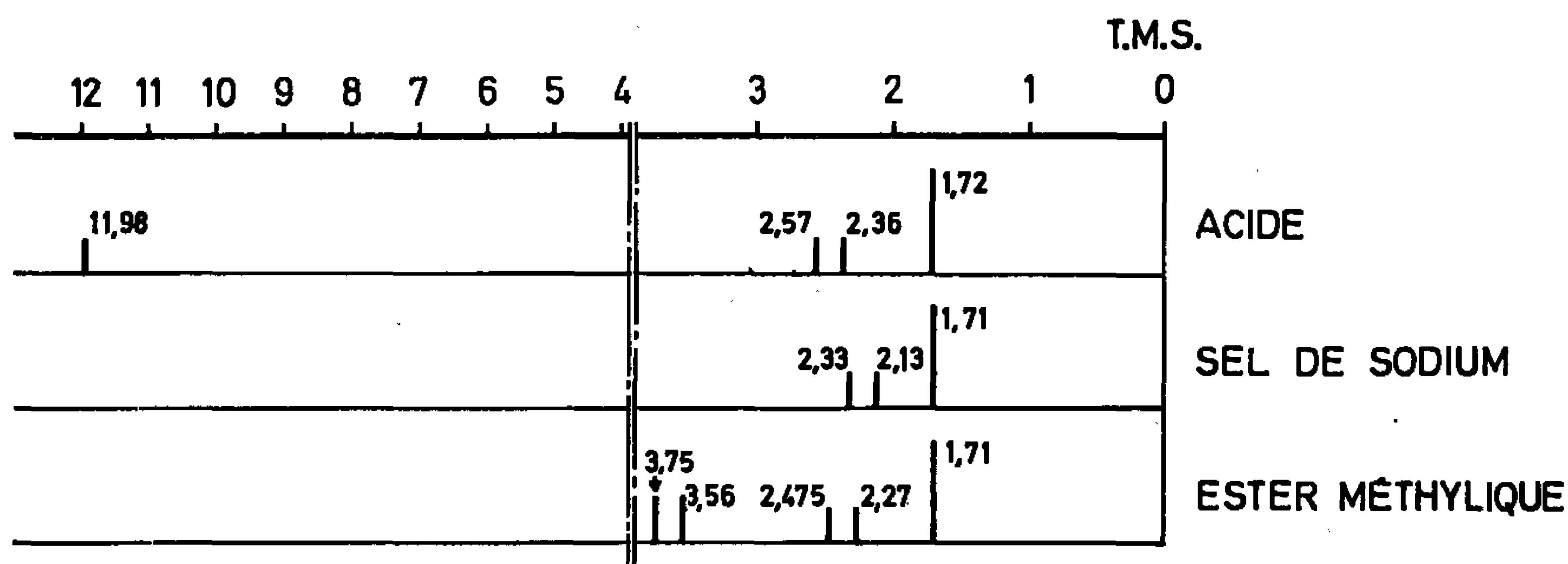


Fig. 1. — Spectres protoniques.

On a enfin obtenu le spectre de résonance du phosphore de l'ester (*fig.* 2). Il présente la structure fine de couplage avec les divers protons CH_2 et CH_3O. Par ailleurs, son déplacement chimique (+ 45,8 par rapport à P_4O_6, soit — 66,7 par rapport à H_3PO_4 85 %) peut être comparé à celui des phosphinates ou homologues, soit — 50 à — 55 pour $R_2P(O)OR'$ [5], — 48,6 pour $(CH_3)_2P(O)OH$ en solution benzénique [6]. La présence du cycle de l'ester peut justifier l'écart observé.

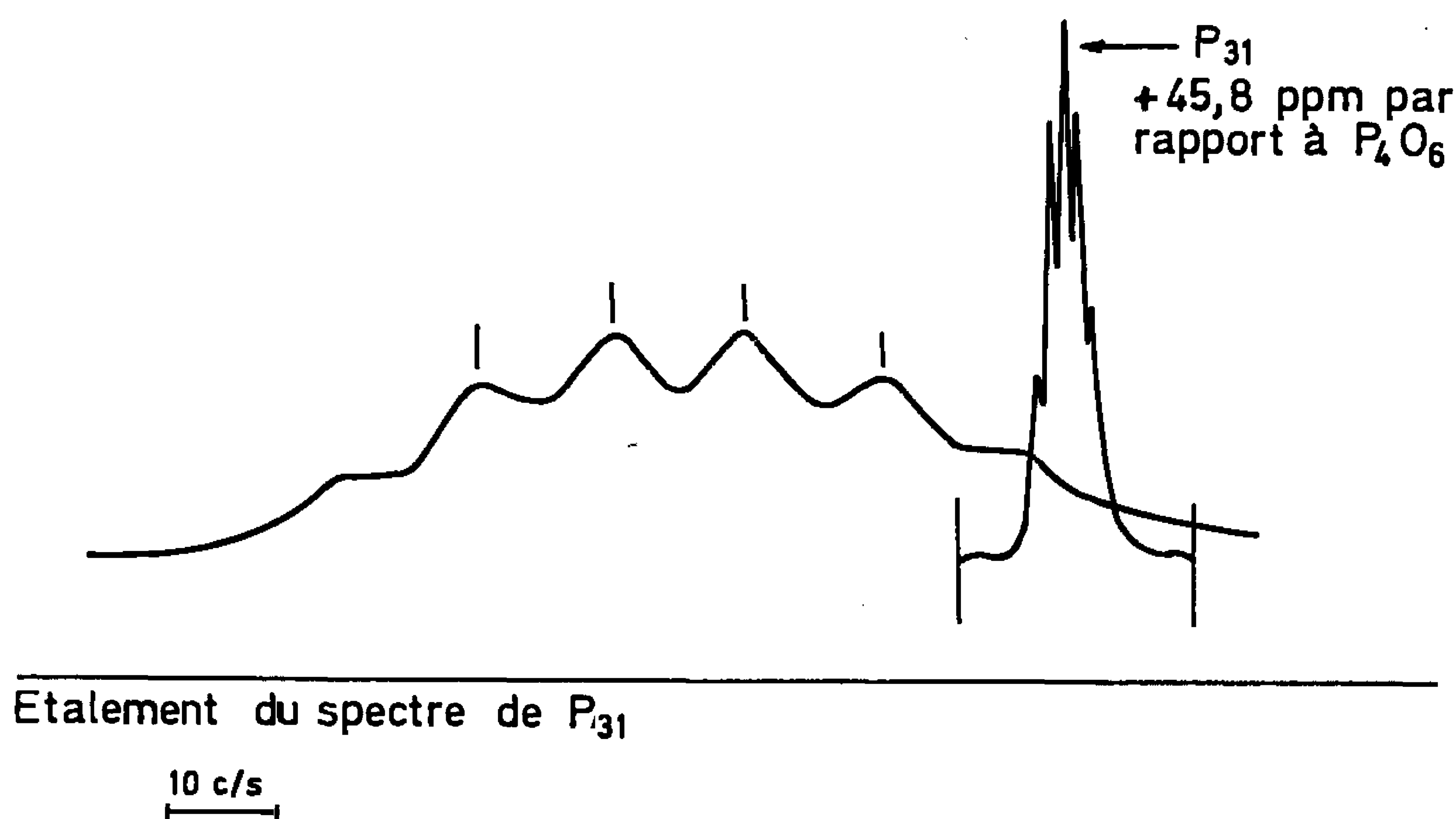


Fig. 2.

Ces données confirment la position des doubles liaisons dans les produits considérés. Elles permettent une caractérisation convenable de l'hétérocycle 3.4-diméthylphospholène-3.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Ester méthylique* [*voir* (1) et (2)]. — On traite par l'alcool méthylique le composé d'addition 2.3-diméthylbutadiène-PBr_3. Le BrH formé est neutralisé par le bicarbonate de sodium. L'ester est un liquide incolore : É 84-85°C sous 0,1 mm ou 99-100°C sous 0,9 mm (point d'ébullition non corrigé), n_D^{20} 1,4880. Sa pureté a été contrôlée par chromatographie.

Acide et sel de sodium. — On obtient l'acide comme sous-produit de la préparation de l'ester. Le résidu obtenu dans la distillation de l'ester est broyé dans l'éther de pétrole, cristallisé par évaporation lente de sa solution dans l'alcool, lavé, recristallisé plusieurs fois dans un mélange d'éther et d'alcool. C'est un solide cristallisé sous forme de longues aiguilles incolores F 120-121°C (non corrigé). Il est suffisamment volatil pour qu'on puisse contrôler sa pureté par chromatographie en phase gazeuse. Il ne contient en général que des traces de solvant.

En admettant qu'il est monoacide, on trouve par acidimétrie une masse moléculaire de 147 (théorie : 146). L'analyse élémentaire donne des résultats convenables (en %) : H 7,26; C 49,03; P 20,39; théorie (%) : H 7,53; C 49,31; P 21,23.

Le sel a été préparé par neutralisation de l'acide à l'aide d'une quantité calculée de soude. On le sèche à 100°C. On le redissout dans l'alcool, on filtre les impuretés insolubles et l'on précipite le sel par addition d'éther.

TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES. — Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un appareil « Perkin-Elmer » modèle n° 21. Les spectres R. M. N. du proton et du phosphore ont été obtenus sur un appareil « Perkin-Elmer R 10 », aux fréquences respectives de 60 et 24,3 MHz.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

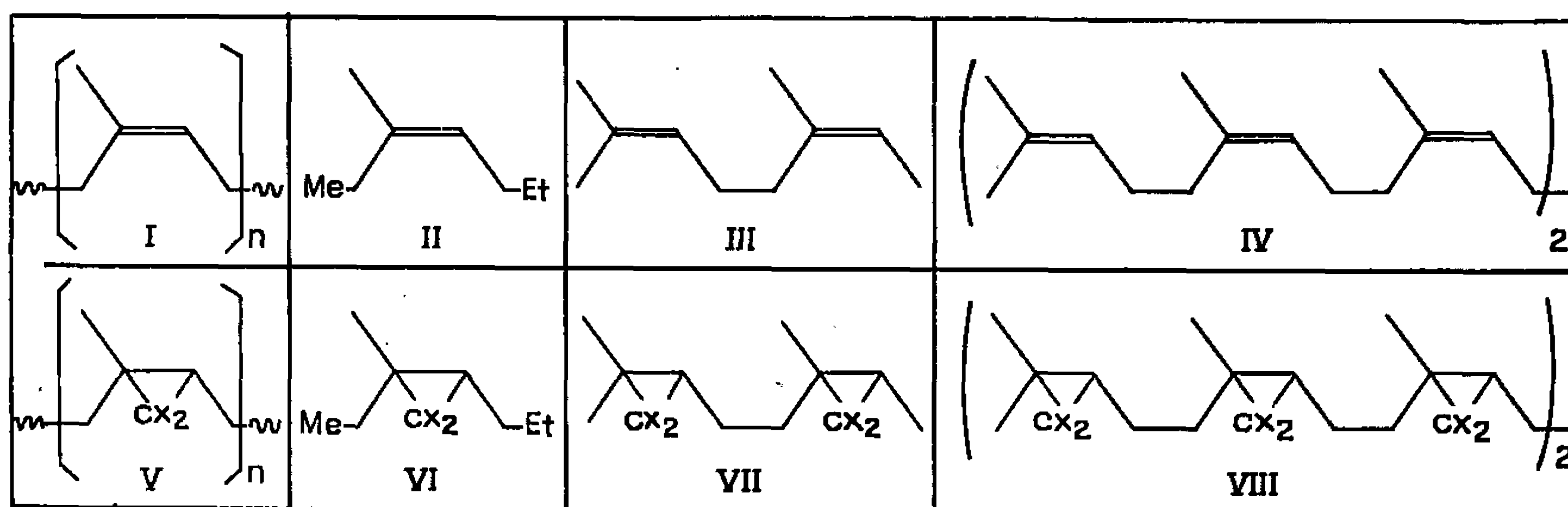
(1) HASSERODT, HUNGER et KORTE, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1563-1575.
(2) HASSERODT, HUNGER et KORTE, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 1593-1604.
(3) VIZEL, ZVEREVA, IVANOVSKAYA, STUDENTSOVA, DUNAEV et BERIM, *Dokl. Akad., Nauk.*, U. R. S. S., 160, n° 4, 1965, p. 826-828.
(4) G. MAVEL et G. MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 762.
(5) H. FINEGOLD, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 70, 1958, p. 875.
(6) K. MOEDRITZER, L. MAIER et L. C. D. GROENWEGHE, *J. Chem. Eng.*, 7, 1962, p. 307.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Addition de carbènes sur des modèles de double liaison polyisoprénique.* Note (*) de MM. Christian Pinazzi, Guy Levesque et Mlle Danièle Reyx, présentée par M. Georges Champetier.

Les méthyl-4 heptène-3, dihydromyrcène et squalène, soumis à l'action des dihalocarbènes conduisent, avec de bons rendements, aux composés mono, di et hexacyclopropaniques correspondants. Les dérivés de diaddition sur le dihydromyrcène et les dérivés saturés du squalène ont été isolés parmi les composés insaturés prévus. L'application à ces molécules modèles des réactions étudiées sur les *cis*-1.4 polyisoprènes confirme bien les résultats antérieurs. L'étude en spectroscopie infrarouge démontre la similitude escomptée entre modèles et macromolécules, soumis à l'action des dihalocarbènes.

L'addition des dihalocarbènes sur les *cis*-1.4 polyisoprènes (I) a déjà permis d'obtenir des composés macromoléculaires polycyclopropaniques [1] : la réaction du dichlorocarbène a été réalisée dans de bonnes conditions et donne des macromolécules définies pour lesquelles les données analytiques et spectroscopiques conduisent à la structure (V). Il a paru nécessaire de confirmer ces résultats par l'étude de la réaction sur des molécules simples présentant le motif (I) et de comparer entre eux les différents composés cyclopropaniques obtenus. Le choix des modèles : méthyl-4 heptène-3 (II) [2] dihydromyrcène (III) [3] et squalène (IV) a été inspiré par les travaux de Farmer [4] et par la nécessité de répéter des motifs polyisopréniques en nombre progressivement croissant. Ces corps ont été soumis à l'action des dihalocarbènes préparés à partir du trichloracétate d'éthyle [5] ou du bromoforme [6] selon un mode opératoire déjà décrit [1].



Contrairement à ce qui a été constaté avec les polyènes macromoléculaires, les rendements obtenus en dérivés (VI) ou (VII) ne varient pratiquement pas en fonction de la concentration des produits de départ (II) ou (III), par suite de la grande solubilité de ces substances dans les hydrocarbures : les produits (VI) ont été isolés avec des rendements de 70 % (X = Cl) et 66 % (X = Br).

Les travaux de Skattebol [7] montrent que les diènes non méthylés donnent les dérivés de monoaddition de préférence à ceux de diaddition;

au contraire, avec le dihydromyrcène et dans les conditions décrites ([1]), il est facile d'obtenir des quantités équivalentes des deux dérivés (Rdt 35 à 40 %); toutefois avec X = Br, seul le dérivé saturé (VII) a été isolé grâce à la distillation moléculaire. Le squalène naturel (IV), en solution toluénique très diluée (environ 1 %) conduit, sous l'action d'un excès de dihalocarbènes, aux dérivés saturés (VIII) avec un rendement de l'ordre de 40 % après recristallisation dans l'acétate d'éthyle.

Il a été mis en évidence ([1]) que les dihalocarbènes engendrés par l'élimination basique réalisée sur les haloformes ou sur les esters α-halogénés, conduisent à une saturation presque totale des polyisoprènes lorsqu'ils sont soumis au dichlorocarbène, tandis que traités par le dibromocarbène, ils ne réagissent que partiellement et la réaction ne permet d'atteindre que 70 % des motifs. Il a été montré récemment ([8]) que la thermolyse de trihalométhylphénylmercure ([9]) développe les dihalocarbènes dans des conditions telles que les rendements des réactions de saturation augmentent très sensiblement; cette amélioration intervient particulièrement lors de l'action du dibromocarbène se fixant par addition sur les polybutadiènes et les polychloroprènes, lesquels réagissaient assez mal dans les conditions précédemment décrites. Cette méthode de préparation des carbènes a permis d'obtenir notamment (VIII) (X = Br) avec un bon rendement et de l'identifier au composé préparé à l'aide du bromoforme.

Une étude détaillée des propriétés physiques des nouveaux produits obtenus sera publiée ultérieurement, et en particulier les microdéterminations analytiques (carbone, hydrogène, halogène) ainsi que les réfractions moléculaires qui sont en bon accord avec les structures proposées. La spectroscopie infrarouge a permis d'identifier les composés *gem*-dihalocyclopropaniques grâce à la présence des bandes d'absorption à 1015-1035 cm^{-1} (cyclopropane), 820-835 cm^{-1} (CCl_2 cyclopropanique) et 740-760 cm^{-1} (CBr_2 cyclopropanique) ([8]). La comparaison des spectres pour des composés présentant un nombre croissant de motifs, laisse apparaître une simplification lorsqu'on passe d'un motif à deux, puis à six et enfin à la chaîne macromoléculaire; les spectres des dérivés correspondants du squalène et des polyisoprènes se recouvrent presque parfaitement.

Une attention particulière a été apportée à la caractérisation des dérivés du squalène, leur stabilité assez élevée par rapport à celle des composés macromoléculaires a permis d'effectuer la mesure de la masse moléculaire de (VIII) (X = Cl) par tonométrie, ce qui confirme la formule brute : $C_{36}H_{50}Cl_{12}$ (masse calculée : 908; trouvée : 890). Par ailleurs, les spectres de R. M. N. présentent trois pics à $\delta = 1{,}18.10^{-6}$ (CH_3—), $\delta = 1{,}35.10^{-6}$ (H-cyclopropanique) et à $\delta = 1{,}68.10^{-6}$ (—CH_2—) dont les intensités sont bien proportionnelles aux nombres de protons correspondants, ce qui, étant donné l'absence constatée de protons vinyliques, confirme la structure envisagée.

Les données ci-avant mentionnées concordent avec les résultats antérieurs relatifs aux polyisoprènes [(1), (8)] et elles permettent de considérer en première approximation les molécules éthyléniques (I), (II) et (III) comme des modèles utilisables pour la représentation du motif polyisoprénique. Toutefois, le méthyl-4 heptène-3 ne contenant qu'un motif, présente un comportement assez éloigné de celui des macromolécules, tandis que le dihydromyrcène et le squalène se rapprochent des polyisoprènes par la répétition des motifs, mais ils présentent l'inconvénient d'avoir des extrémités de chaîne non représentatives par suite de l'absence de groupes méthyléniques dans cette partie de la molécule. Pour cette raison, ils sont peu utilisables pour l'étude des réactions de substitution qui ont lieu en α des doubles liaisons et se poursuivent généralement par des β éliminations, présentant un grand intérêt (10). Il apparaît donc nécessaire de synthétiser des modèles voisins de (III) et de (IV) dont les extrémités de chaîne seraient constituées par des groupements tels que : $-CH_2-CH_2-R$. Les synthèses du diméthyl-4,8 dodécadiène-4,8 et du triméthyl-4,8,12 hexadécatriène-4,8,12 ont été envisagées (2), puis réalisées (11).

Les molécules éthyléniques proposées ci-dessus apparaissent comme des modèles assez corrects dans le cas des réactions d'addition sur les composés polyisopréniques. Cette conclusion permet d'utiliser ces modèles pour l'étude de la réaction de Simmons et Smith (12) qui a été réalisée avec succès sur les modèles (II) et (III) conduisant ainsi aux composés (VI) et (VII) (X = H), c'est-à-dire à des dérivés cyclopropaniques purement hydrocarbonés, ce qui permet d'espérer de proche en proche une extension de ces réactions qui conduirait à des dérivés des polyisoprènes dans lesquelles les doubles liaisons seraient toutes saturées par des méthylènes.

Des essais effectués sur les polyènes macromoléculaires montrent que la présence du couple Zn-Cu et des halogénures de zinc qui se forment entraînent des réactions secondaires gênantes; il semble que de meilleurs résultats puissent être obtenus sous l'action d'organomercurique du type $Hg(CH_2X)_2$ (13), lesquels peuvent également conduire à la saturation des doubles liaisons par des méthylènes formant ainsi des groupes cyclopropanes inclus dans la chaîne macromoléculaire.

(*) Séance du 1er août 1966.

(1) C. Pinazzi et G. Levesque, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3393.
(2) D. Reyx, *Diplôme d'Études supérieures*, en préparation.
(3) J. Dœuvre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1939, p. 882.
(4) E. H. Farmer et F. W. Shipley, *J. Chem. Soc.*, 12, 1947, p. 1519.
(5) W. E. Parham et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1753.
(6) W. von E. Doering et A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.
(7) L. Skattebol, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2951.
(8) C. Pinazzi et G. Levesque, Publication en préparation.
(9) D. Seyferth, J. M. Burlitch et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4259.
(10) C. Pinazzi et H. Gueniffey, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3609.
(11) C. Pinazzi, D. Reyx et G. Levesque, Publication en préparation.
(12) H. E. Simmons et R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4256.
(13) D. Seyferth, M. A. Eisert et L. J. Todd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 121.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Collège Scientifique Universitaire du Mans, route de Laval, Sarthe.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymères thermostables : les poly-isoindoloquinazolinediones et polymères apparentés.* Note (*) de MM. **Guy Rabilloud**, **Bernard Sillion** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

On a préparé par condensation des dianhydrides aromatiques sur les bis-*o*-aminoamides aromatiques une nouvelle série de polymères hétérocycliques contenant des noyaux isoindoloquinazoline, bis-quinazolinobenzodipyrrole et isoindolo-isoindolopyrimidoquinazoline. Ces polymères présentent une remarquable stabilité thermique.

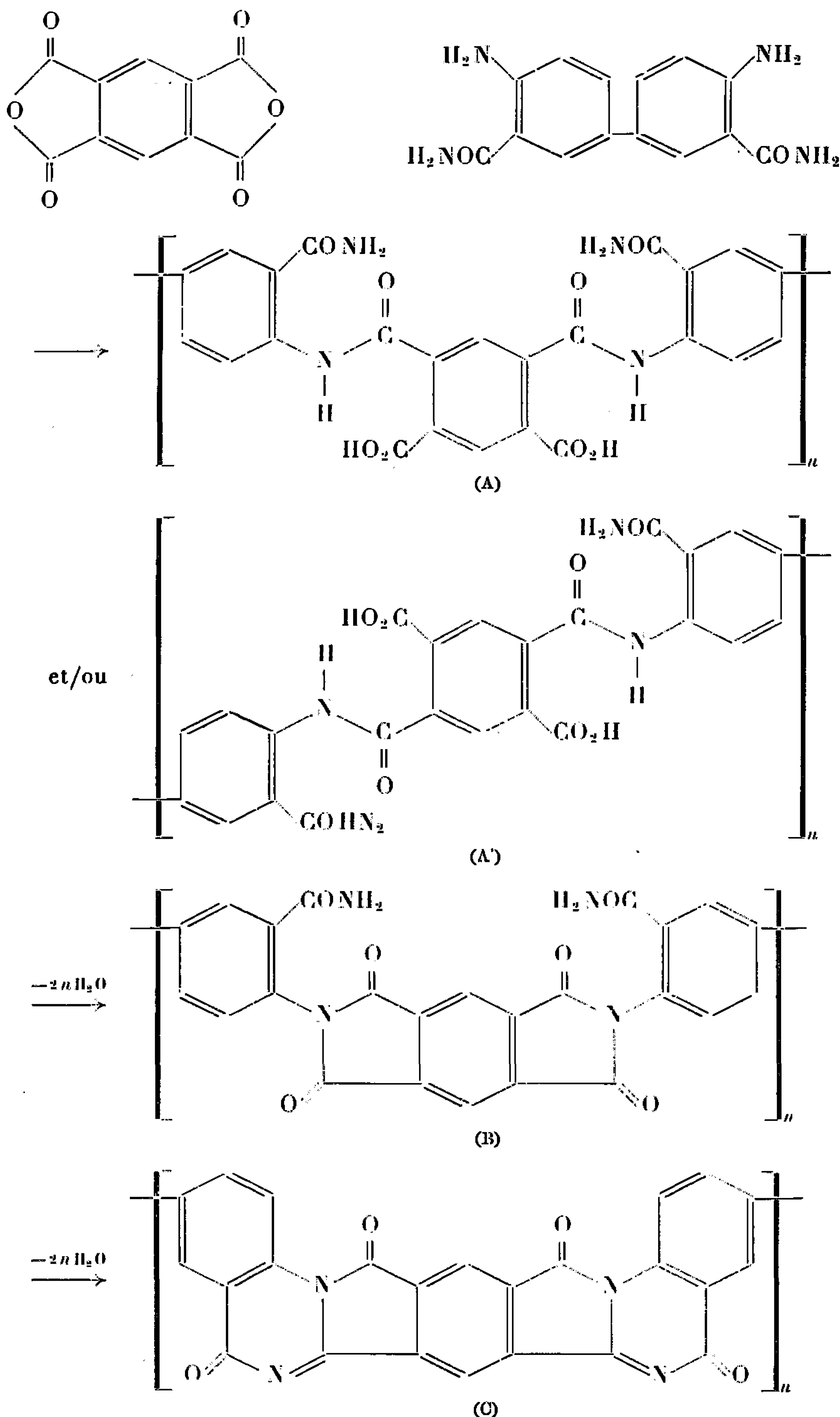
Lorsqu'on cherche à préparer des polymères résistant à la chaleur, on sait qu'il importe d'augmenter la rigidité des chaînes, de préférence en introduisant des motifs aromatiques, et de diminuer le nombre de liaisons simples carbone-hydrogène. On a vu que les polymères hétérocycliques obtenus par réaction de polyhétérocyclisation et obéissant aux conditions ainsi définies reculaient la limite de stabilité des polymères organiques [(1) à (4)].

Parmi les réactions de formation d'hétérocycles, on peut trouver des combinaisons qui conduisent à des polymères à base d'hétérocycles extrêmement condensés possédant un minimum de liaisons C—H et un maximum de rigidité dû à l'élimination des liaisons simples dans la chaîne polymérique. Ce sont les polymères de type « échelle » ou « semi-échelle » dont nous nous proposons de décrire ici une nouvelle famille : les poly-isoindoloquinazolinediones et polymères de structures apparentées, qui sont obtenus par condensation d'un dianhydride aromatique sur un bis-*o*-aminoamide aromatique.

Cette réaction a été décrite initialement par Crippa et Caracci (5) dans le cas de l'anhydride phtalique et de l'anthranilamide, mais nous avons dû la modifier afin de pouvoir l'appliquer à la préparation de hauts polymères.

Dans un solvant aprotique polaire (diméthylformamide, diméthylacétamide, méthyl-N-pyrrolidone, etc.) la condensation d'un dianhydride et d'un bis-*o*-aminoamide engendre initialement un polyamide-acide soluble (A), ou plus probablement un mélange des isomères (A) et (A′). Ce polymère soumis à l'action de la chaleur ou d'un agent chimique convenable se déshydrate successivement en polyimide-amide (B) et en polymère à noyaux condensés (C).

Les monomères tétrafonctionnels qui ont été utilisés dans la préparation de ces polymères sont : le dianhydride pyromellitique (1), le dianhydride de l'acide benzophénone tétracarboxylique-3.3′.4.4′ (2), le dianhydride



de l'acide diphényléther tétracarboxylique-3.3'.4.4' (3), le diamino-4.4' diphényldicarbonamide-3.3' (4) (F 340°C) et le diamino-2.5 téréphtalamide (5) (F 300°C).

Les dianhydrides (2) et (3) opposés au bis-anthranilamide (4) conduisent respectivement aux polymères de l'oxo et de l'oxy-bis (5 H, 11 H-iso-indolo-[2.1-*a*] quinazolinedione-5.11 yle)-8.8' (polymères 2.4-C et 3.4-C

du tableau I). Avec le dianhydride pyromellitique (1), le même diamide (4) conduit au polymère (1.4-C) de la 5 H, 9 H, 15 H, 19 H-bis-quinazolino-[1.2-*a* : 1'.2'-*a'*] benzo-[1.2-*c* : 5.4-*c'*] dipyrroletétrone-5.9.15.19. Enfin un polymère entièrement cyclisé (1.5-*c*) de type « échelle » résulte de la réaction du dianhydride pyromellitique sur le diamino-2.5 téréphtalamide. Cette structure macromoléculaire correspond au polymère de la 6 H, 9 H 15 H, 18 H-isoindolo-[2.1-*a*] isoindolo-[1'.2' : 2.3] pyrimido-[4.5-g] quinazolinetétrone-6.9.15.18.

Le tableau I récapitule les polymères obtenus par la réaction qu'on vient de décrire. Le passage de la forme ouverte (A) aux formes cyclisées (B) et (C) peut être réalisé à l'aide d'un agent de déshydratation tel que le dicyclohexylcarbodiimide ou par un traitement thermique approprié au-delà de 250 à 300°C. Cette double réaction de cyclisation a été explicitée en la comparant à celle des composés modèles correspondants et suivie par spectrographie infrarouge et ultraviolette, par analyse thermique différentielle et par analyse thermogravimétrique.

TABLEAU I.

Réactifs de départ.	Polymères.	Viscosité.	Stabilité thermique (*).
Dianhydride pyromellitique (1)	1.4-A	0,92 (**)	–
+	1.4-B	0,84 (**)	–
Bis-anthranilamide (4).	1.4-C	0,63 (***)	Argon : 490°C Air : 432 »
Dianhydride (2)	2.4-A	0,47 (**)	–
+	2.4-B	0,38 (**)	–
Bis-anthranilamide (4).	2.4-C	0,33 (***)	Argon : 450°C Air : 426 »
Dianhydride (3)	3.4-A	0,67 (**)	–
+	3.4-B	0,44 (**)	–
Bis-anthranilamide (4).	3.4-C	0,42 (***)	Argon : 455°C Air : 430 »
Dianhydride (1)	1.5-A	0,70 (**)	–
+	1.5-B	0,59 (**)	–
Diamino-2.5 téréphtalamide (5).	1.5-C	0,49 (***)	Argon : 520°C Air : 455 »

(*) La température indiquée ici est celle qui correspond à une perte de poids de 5 %.
(**) Viscosité inhérente dans le diméthylformamide (concentration : 0,5 %).
(***) Viscosité inhérente dans l'acide sulfurique concentré (concentration en polymère : 0,5 %).

L'examen des viscosités inhérentes montre que les masses moléculaires sont assez élevées ce qui est particulièrement intéressant dans le cas du composé (1.5-C). On sait en effet qu'il est difficile d'obtenir des poids moléculaires importants avec des enchaînements très condensés de type « échelle ».

Enfin on peut constater que la stabilité thermique de ces composés, et en particulier celle du polymère (1.5-C) est assez remarquable avec un début de décomposition au-delà de 500°C.

Compte tenu du mode de préparation de ces polymères, on pourra envisager des emplois très variés et notamment sous forme de vernis, de fibres ou de films. Une étude détaillée de ces nouveaux polymères et des composés modèles qui ont permis de préciser les étapes de la réaction sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

(1) W. M. EDWARDS, U. S. Patent n° 803.347, 1959.
(2) H. VOGEL et C. S. MARVEL, *J. Polymer Sc.*, 50, 1961, p. 511.
(3) G. DE GAUDEMARIS et B. SILLION, *J. Polymer Sc.*, 2 B, 1964, p. 203.
(4) G. DE GAUDEMARIS, B. SILLION et J. PRÉVÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 171.
(5) G. B. CRIPPA et R. CARACCI, *Gazz. chim. Ital.*, 68, 1938, p. 109.

(*Institut Français du Pétrole, Département de Recherches,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Détermination de la structure du glycérol liquide par les rayons X.* Note (*) de MM. **Edmond Groubert** et **Robert Regis**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié la structure du glycérol liquide, à température ambiante (25°C) par la diffusion des rayons X. Nous avons obtenu la fonction de distribution moléculaire par voies classiques, qui fait apparaître à 5,40 Å une couche de huit premiers voisins.

Dans des travaux antérieurs nous avions pu mettre en évidence au moyen de mesures électriques et rhéologiques la structure quasi nématique du glycérol en surfusion. Pour reprendre son étude par la diffusion des rayons X, nous avons dû dans une première étape déterminer la structure du glycérol à l'état liquide (25 ± 1°C).

Cette détermination exige la mesure précise de l'intensité cohérente diffusée par le liquide dans le domaine angulaire le plus grand possible. En utilisant deux radiations monochromatiques, CuK_α(10 mA, 35 kV) et Mo K_α(10 mA, 50 kV) nous avons pu couvrir le domaine $s = 0,5$ Å^{-1}, $s = 12$ Å^{-1}, avec

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta,$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et θ le demi-angle de diffusion. Nous avons donné ailleurs [1] le détail du dispositif expérimental [[2], [3], [4]].

On obtient l'intensité totale $I_{exp}(s)$ réellement diffusée par le liquide, en appliquant à l'intensité mesurée $I_{mes}(s)$ les corrections, d'absorption A (*s*), et de polarisation P(*s*).

$$I_{exp}(s) = \frac{A(s)}{P(s)} I_{mes}(s).$$

$I_{exp}(s)$ s'exprime alors en unités arbitraires, pour l'évaluer à l'échelle absolue, c'est-à-dire avec une unité égale à l'intensité diffusée par un électron placé dans les mêmes conditions, il faut ajuster aux grands angles la courbe représentant $I_{exp}(s)$ à la courbe représentant l'intensité totale diffusée par la molécule libre (courbe B, *fig.* 1).

La partie incohérente de cette intensité $I_{inc}(s)$ se calcule à l'aide des pouvoirs diffusants atomiques pour la diffusion Compton [5] (courbe C, *fig.* 1). Le calcul de la partie cohérente $I_{coh}(s)$ s'effectue au moyen de la formule de Debye :

$$I_{coh}(s) = \overline{F^2(s)} = \sum_i f_i^2 + \sum_{i \neq j} \sum f_i f_j \frac{\sin(s.r_{ij})}{(s.r_{ij})},$$

lorsqu'on connaît la structure de la molécule, c'est-à-dire toutes les distances interatomiques r_{ij}, et les facteurs de diffusion des atomes qui la composent.

La structure de la molécule libre (gaz) a été déterminée par O. Bastiansen ([6]) à l'aide de la diffraction des électrons. Dans cet état la configuration la plus probable est du type *cis* avec deux liaisons hydrogène intramoléculaires. Mais à l'état liquide il s'établit des liaisons hydrogène intermoléculaires, et l'existence d'une configuration *trans* est aussi vraisemblable.

Nous avons calculé $I_{coh}(s)$ pour les deux formes possibles. Les termes d'interférences obtenus sont presque identiques, il semble donc impossible de distinguer par l'expérience, entre les deux configurations. Cependant,

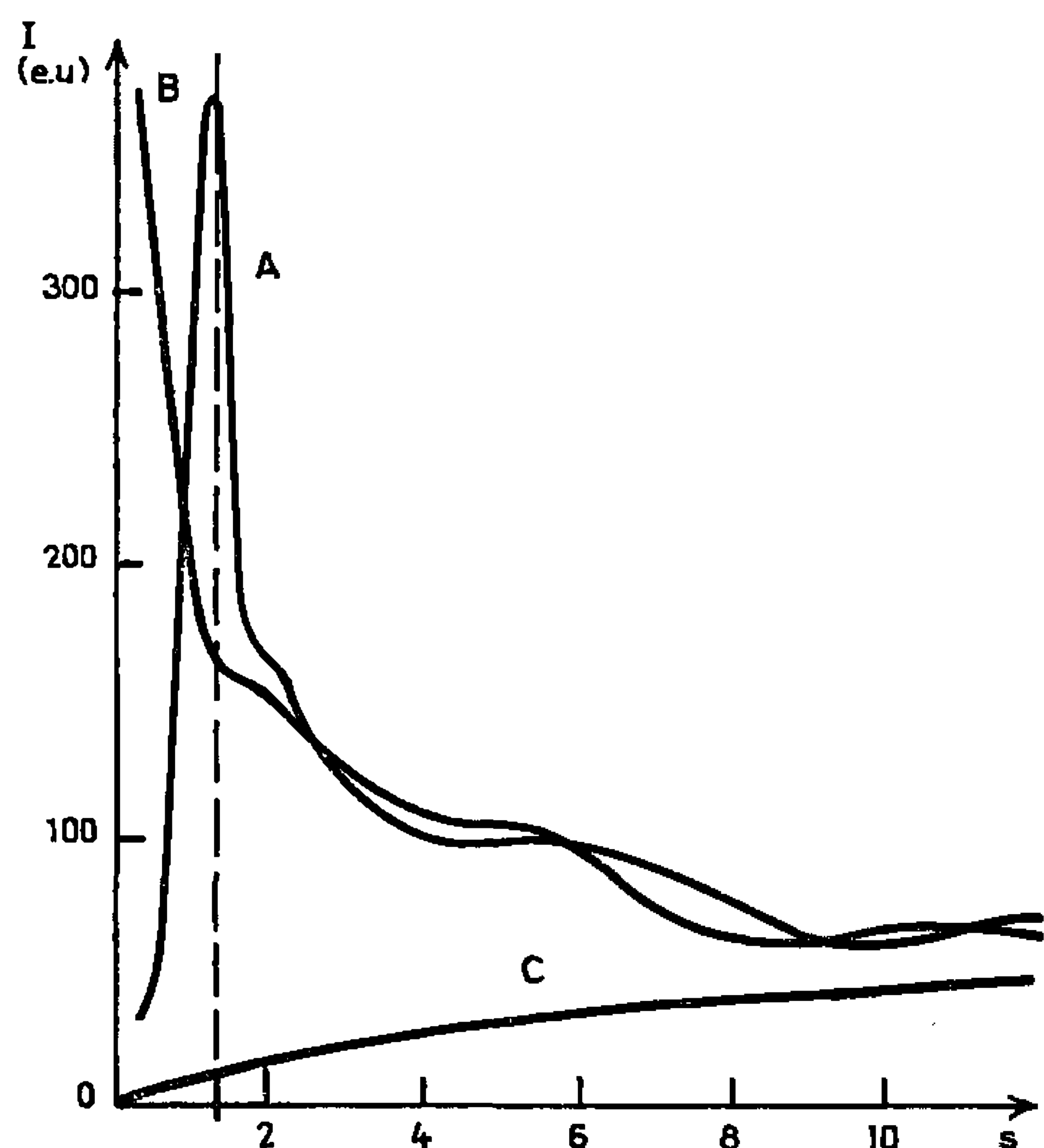


Fig. 1.

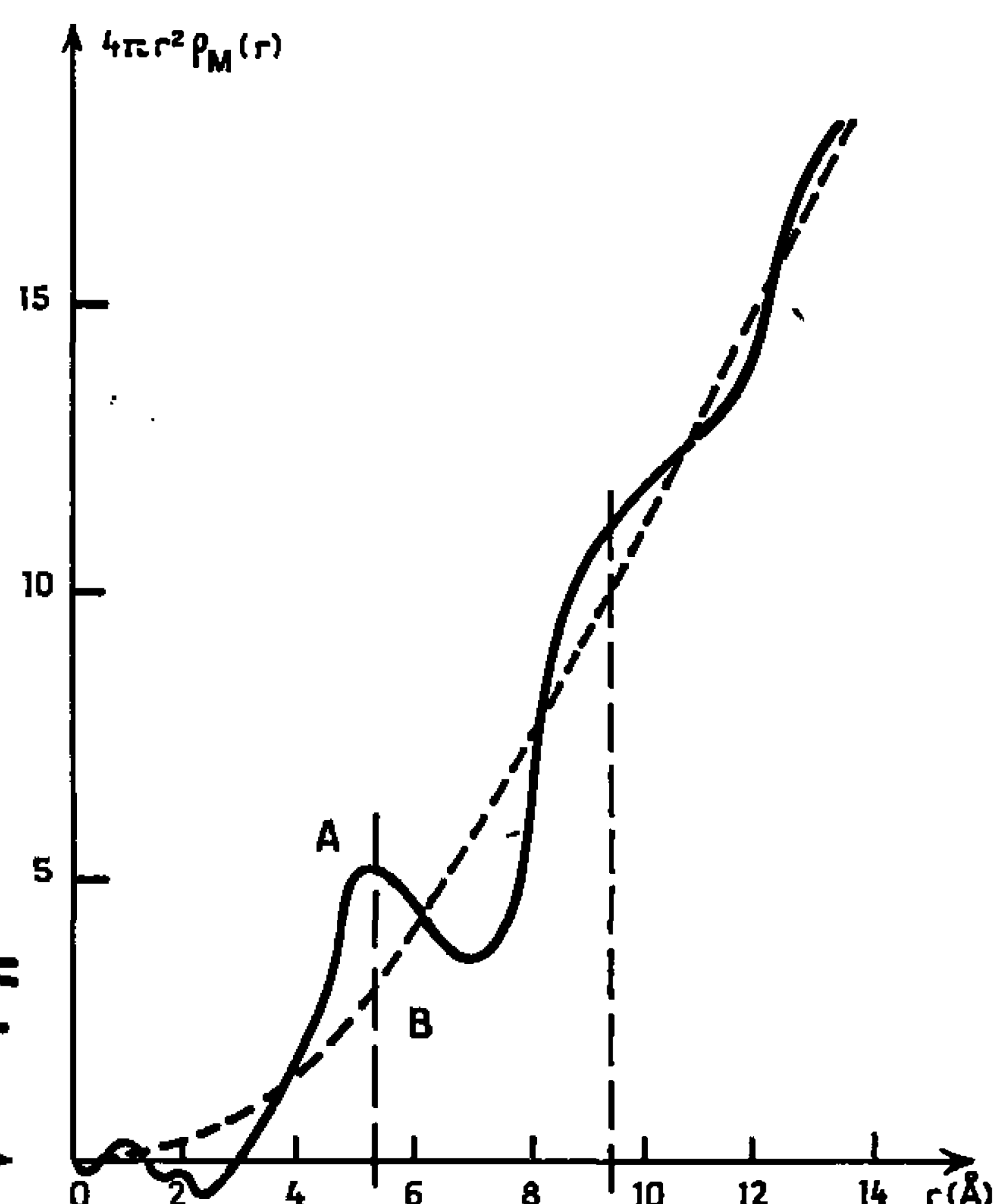


Fig. 2.

que ce soit pour l'une ou l'autre forme, $I_{coh}(s)$ présente des ondulations très nettes correspondant à des interférences, négatives pour $s = 2,5$ Å^{-1} (distances C—O) et positives à $s = 5,5$ Å^{-1} (distances C—C).

Or les diagrammes que nous avons obtenus avec le glycérol liquide présentent des ondulations identiques pour les mêmes valeurs de *s*. Les courbes théoriques et expérimentales ne diffèrent pratiquement que par la forte interférence négative caractérisant l'état liquide, qui fait apparaître un pic bien résolu dans la courbe expérimentale pour $s = 1,43$ Å^{-1} (courbe A, *fig.* 1).

Nous supposons donc que la molécule conserve son individualité structurelle à l'état liquide, sans qu'on puisse trancher entre les deux configurations possibles.

Toutefois, du fait de l'association, la forme *trans* doit être la plus fréquente dans le liquide.

La fonction de distribution moléculaire $\rho_M(r)$ s'obtient à partir de $I_{exp}(s)$ par transformation de Fourier de la fonction $s\ i(s)$ où

$$i(s) = \frac{I_{exp}(s) - [I_{coh}(s) + I_{inc}(s)]}{I_{coh}(s)}.$$

Si ρ_0 est la densité moléculaire microscopique, $4\pi r^2 \rho_0$ représente la répartition radiale des molécules dans un fluide de même densité macroscopique que le liquide étudié mais dont les molécules seraient réparties uniformément, on a

$$4\pi r^2 \rho_M(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{+\infty} s\ i(s) \sin s r\ ds.$$

Si l'on admet que le caractère polaire des liaisons intermoléculaires ne perturbe pas trop la symétrie sphérique de la distribution spatiale des molécules, $4\pi r^2 \rho_M(r)$ représente leur répartition radiale dans le liquide.

La figure 2 nous permet de comparer les répartitions radiales du liquide réel (courbe A, *fig.* 2) et du fluide uniforme (courbe B, *fig.* 2). L'ordre à courte distance se manifeste par un pic aigu de la fonction $4\pi r^2 \rho_M(r)$ pour $r = 5{,}40$ Å.

La surface sous le pic donne le nombre moyen de centres moléculaires appartenant à cette concentration; il est de huit centres, avec l'incertitude introduite par la limitation à droite de la surface. On peut également noter l'existence d'une seconde concentration aux environs de 9,6 Å, ensuite les deux répartitions se confondent.

La qualité des résultats que nous présentons ici dépend essentiellement de la précision des mesures d'intensité aux grands angles. En tenant compte à la fois des difficultés inhérentes à la méthode photographique et des incertitudes dues à la correction d'absorption qui devient prépondérante dans cette région, nous estimons que l'erreur sur $I_{exp}(s)$ est de l'ordre de 7 à 8 %, et ceci malgré la bonne reproductibilité des diagrammes.

L'apparition de pics de faible amplitude à des distances inférieures à 3 Å est sans signification physique. Elle doit être attribuée aux erreurs expérimentales et à l'effet de coupure dans la transformation de Fourier [(3), (4), (6)].

Nous concluons à l'existence d'une concentration de huit centres moléculaires à la distance de 5,40 Å. Ce résultat, compatible avec les dimensions moléculaires rend compte de la densité macroscopique (1,262) du liquide, compte tenu de la longueur des liaisons hydrogène, est en accord avec les résultats qualitatifs antérieurs [(7), (8)].

De plus le peu de données cristallographiques qu'on possède sur le glycérol (9) ne sont pas en contradiction avec les conclusions qui précèdent.

Nous attribuons au glycérol liquide une structure locale « aérée » mais relativement rigide, à cause de l'acuité du premier pic de la répartition

radiale compte tenu des dimensions moléculaires. Cette rigidité confirme les résultats obtenus par la diffusion de la lumière [(10), (11)], et peut expliquer les difficultés que présente la cristallisation du glycérol, dont le refroidissement conduit à un état solide amorphe.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

(1) R. Regis, *Thèse de 3e cycle*, Montpellier, 1966.
(2) C. H. R. Finbak, *Acta Chemica Scandinavica*, 3, 1949, p. 1279-1292.
(3) N. S. Gingrich, *Rev. Mod. Phys.*, 15, n° 1, 1943, p. 90-110.
(4) H. P. Klug et L. E. Alexander, *X-Ray diffraction Procedure*, J. Wiley and Sons, 1954.
(5) R. F. Pohler et H. P. Hanson, *J. Chem. Phys.*, 42, n° 7, 1965, p. 2347-2352.
(6) T. Sugawara, *Scie. Reports Research Int. Tôhoku Univ.*, A, 3, 1951, p. 39-49.
(7) S. S. Ramasubramanian, *Proc. Acad. Indian Sc.*, 12, 1928, p. 137-149.
(8) K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.*, 47, 1947, p. 813-815.
(9) M. Jarvis, *Research Correspondence*, suppl. n° 6, 1947, p. 286-287.
(10) C. V. Raman, C. S. Venkateswaran, *Nature* (suppl. 3), 1939, p. 799.
(11) C. S. Venkateswaran, *Proc. Acad. Indian Sc.*, A, 15, 1942, p. 362-366.

(Laboratoire de Physique appliquée du Centre d'Électronique de Montpellier associé au C. N. R. S., chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

ANALYSE CHIMIQUE. — *Dosage du magnésium par activation aux tritons produits dans un réacteur nucléaire à la suite de l'action des neutrons sur le fluorure de lithium.* Note (*) de MM. **Jules Pauly**, **Enrico Sabbioni** et **Francesco Girardi**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le magnésium est dosé en incorporant l'échantillon à analyser dans une pastille de FLi et en irradiant au réacteur : les tritons obtenus par réaction $^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$ agissent sur le magnésium et donnent l'isotope ^{28}Mg. Après séparation chimique le radiomagnésium est mesuré par spectrométrie γ au moyen d'un détecteur à semi-conducteur ou d'un cristal de NaI(Tl). La limite de détection du dosage est égale à 0,2 µg.

Les tritons obtenus à la suite de la réaction $^{6}Li(n, \alpha)^{3}H$ en irradiant dans un réacteur nucléaire un sel de lithium ont permis d'effectuer le dosage de l'oxygène [1]. Cette méthode analytique pourtant, jusqu'à présent, n'a pas été étendue à d'autres éléments [2].

Nous nous sommes proposés d'utiliser la réaction $^{26}Mg(t, p)^{28}Mg$ en vue du dosage du magnésium. La méthode a été appliquée à un échantillon destiné à servir d'étalon analytique pour les matériaux biologiques [3].

L'isotope ^{28}Mg a pu être préparé par cette même réaction dans un réacteur nucléaire en 1953 [4] et il a été proposé pour servir d'indicateur radioactif du magnésium, car sa période, égale à 21,3 h, est plus longue que celle de l'isotope ^{27}Mg produit par activation aux neutrons thermiques. En analyse par activation également le radiomagnésium ^{28}Mg devrait avoir une certaine utilité, quand, au cours du dosage, il est nécessaire d'appliquer des procédés de séparation chimique.

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

Avant irradiation l'échantillon pesé, environ 200 mg, est calciné à 400°C de façon à détruire les composés organiques; les cendres, de l'ordre de 30 mg sont additionnées de 600 mg de FLi (qualité « Suprapur » de la Société Merck). Les deux substances sont broyées ensemble, puis une pastille de 15 mm de diamètre est préparée par compression. L'irradiation est ensuite effectuée pendant 40 h au réacteur Ispra I sous un flux de l'ordre de 2.10^{13} neutrons thermiques par centimètre carré et seconde.

Après activation un morceau de la pastille est prélevé et pesé; il est attaqué par de l'acide sulfurique, du magnésium inactif servant d'entraîneur est ajouté, puis la solution est filtrée et, par précipitation à l'état d'hydroxyde, le magnésium est séparé de la forte activité due à ^{24}Na qui prédomine dans l'échantillon irradié.

Finalement le radiomagnésium est mesuré au moyen d'un détecteur à semi-conducteur: un cristal de germanium compensé au lithium ayant un volume actif de l'ordre de 10,5 cm^3. Le spectre fourni par un analyseur d'impulsions est examiné et l'aire sous le pic photoélectrique à 1,78 MeV, lequel correspond à l'isotope ^{28}Al en équilibre radioactif avec ^{28}Mg, est

déterminée. Cette activité est comparée à celle d'un étalon de cobalt irradié en même temps que l'échantillon à analyser. La concentration en magnésium est déduite en utilisant le procédé de l'étalon unique décrit précédemment ([5]).

Dans l'échantillon examiné, la teneur en magnésium avait déjà été déterminée au préalable par activation aux neutrons de 14 MeV et mesure de l'isotope ^{24}Na produit par réaction (n, p). La valeur trouvée était égale à 1600 ± 65.10^{-6}.

Par la méthode du ^{28}Mg, une concentration égale à 1620 ± 40.10^{-6} a été déduite à la suite de dix mesures. L'écart-type par détermination était de 120.10^{-6}, soit environ 7,5 %. Cette valeur est un peu plus élevée que celle généralement donnée par l'analyse par activation, ce qui peut s'interpréter par des inhomogénéités dans la granulométrie et la composition, et par des fluctuations de l'épaisseur des pastilles soumises à irradiation.

La sensibilité de ce dosage est déduite des activités de ^{28}Mg obtenues en irradiant en présence d'un indicateur de flux neutronique des pastilles de FLi additionnées d'une proportion connue de magnésium. Cette opération a servi également à la détermination du facteur de proportionnalité qui intervient au cours de mise en œuvre du procédé de l'étalon unique ([5]). Dans les conditions opératoires appliquées, irradiations de 40 h sous un flux de 2.10^{13} neutrons par centimètre carré et seconde, avec une durée des mesures égale à 10 mn, la limite de détection est de l'ordre de 3,5 μg. Elle peut être portée à des valeurs plus basses, si la mesure d'activité est faite avec un détecteur plus sensible. La sélectivité est alors diminuée et il est nécessaire d'appliquer une séparation chimique plus soignée. Ainsi, si un scintillateur à cristal de NaI (Tl) est utilisé, la limite de détection est égale à 0,2 μg.

(*) Séance du 4 juillet 1966.

([1]) R. G. Osmond et A. A. Smales, *Anal. Chim. Acta*, 10, 1954, p. 117.
([2]) D. C. Aumann, *Atompraxis*, 12, 1966, p. 77.
([3]) E. Iwersen, W. S. Koski et F. Rasetti, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1229.
([4]) H. J. M. Bowen et P. A. Cawse, *Activation Analysis, Principles and Applications*, Academic Press, Londres, New-York, 1965, p. 149.
([5]) F. Girardi, G. Guzzi et J. Pauly, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 1085.

(*Centre Commun de Recherche, Euratom, Ispra, Varese, Italie.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage potentiométrique des fonctions soufrées non thiophéniques. Application aux produits d'origine pétrolière.* Note (*) de Mme **Janine Lamathe**, présentée par M. Georges Champetier.

Ce dosage potentiométrique, basé sur la formation en milieu acétique de complexes mercuriques basiques, permet de doser le soufre présent à l'état de thiols, thiones et de sulfures d'une façon non destructive et spécifique dans toutes les fractions du pétrole : huiles légères, visqueuses, bitumes, résines, asphaltènes.

La structure chimique des constituants des produits lourds du pétrole est encore mal connue. Parmi ces constituants, outre les hydrocarbures, on trouve des composés hétéroatomiques contenant des atomes de soufre, d'azote, d'oxygène.

De nombreux travaux ont été, en particulier, consacrés à l'étude des composés soufrés dans les produits pétroliers ([1]). S'il est possible de séparer les constituants soufrés présents dans les fractions à bas poids moléculaire et de déterminer leur nature par des méthodes telles que la chromatographie en phase gazeuse, la spectrographie de masse, infrarouge et ultraviolette, cette identification devient très difficile ([2]) et parfois impossible sur des fractions ayant un poids moléculaire élevé.

Une méthode potentiométrique de dosage du soufre présent à l'état de sulfures dans les fractions de pétrole ([3]), basée sur l'oxydation des sulfures par l'iodate de potassium avec formation de sulfoxydes, n'a pas été expérimentée sur les fractions lourdes.

La méthode que nous présentons repose sur la réaction suivante : les fonctions soufrées non thiophéniques ([4]) (thiols, thiones, sulfures) forment, avec l'acétate mercurique en milieu acétique, des complexes mercuriques qui se comportent comme des bases. [Cette réaction n'a été utilisée, à notre connaissance, que pour l'analyse de produits pharmaceutiques ([5]), ([6])].

Cette méthode s'applique à toutes les fractions du pétrole et s'effectue comme suit ([7]).

a. La prise d'essai (100 à 200 mg) est mise en solution dans 3 ml de toluène, puis on ajoute 5 ml d'une solution décinormale d'acide perchlorique dans l'acide acétique, et 50 ml d'acide acétique. On titre en retour l'excès d'acide perchlorique par une solution décinormale de carbonate disodique dans l'acide acétique.

Le point équivalent est déterminé par potentiométrie en utilisant une électrode combinée (verre-Ag-ClAg) à faible diffusion.

Par ce titrage, on détermine la teneur en azote basique qu'on exprime en milliéquivalents par gramme.

b. Sur une autre prise d'essai, on ajoute immédiatement après l'addition de l'acide perchlorique, 20 ml d'une solution d'acétate mercurique à 2 %

Tableau.

A. — *Huiles légères* (gas-oils).

N° des fractions.	Origine pétrole brut (*a*).	Fractions (*b*).	P. M. ou É.	% S total (α).	% S non thiophénique (β).	% $\frac{\beta}{\alpha}$.	% N basique.
1.....	B	D	310-340°C	4,4	1,98	45	Néant
2.....	»	(*) D { R	»	1,36	Néant	0	»
3.....	»	(*) D { E	»	10,28	8,64	84	»
4.....	»	F de E { f_3	260 env.	11,5	11,09	96,4	»
5.....	»	F de E { f_4	»	11,35	9,46	83,3 (**)	»
6.....	»	F de D f_4	»	–	Néant	0	»

(*) D traité par H_2SO_4 tamponné avec 15 % de pyridine { Raffinat, Extrait.

(**) $\frac{\text{S non thiophénique}}{\text{S total}}$ par spectrométrie de masse = 80 %.

B. — *Huiles visqueuses.*

N° des fractions.	Origine pétrole brut (*a*).	Fractions (*b*).	P. M. ou É.	% S total (α).	% S non thiophénique (β).	% $\frac{\beta}{\alpha}$.	% N basique.
1.....	B	F { f_6	360-385°C	12,35	10,08	81,6	Néant
2.....	»	F { f_4	»	8,95	2,24	25	»
3.....	»	F de f_4 { f_3	»	8,6	3,84	44,7	»
4.....	»	F de f_4 { f_4	»	8,36	0,56	6,7	»
5.....	»	F de f_4 { f_5	»	8,02	Néant	0	»
6.....	H	F (*) f_6	350 env.	1,84	0,16	8,7	0,07
7.....	»	F (**) f_6	»	4,14	1,44	34,8	0,07

(*) F d'une huile.

(**) F de cette huile traitée par le soufre.

C. — *Bitumes.*

N° des fractions.	Origine pétrole brut (*a*).	Fractions (*b*).	P. M. ou É.	% S total (α).	% S non thiophénique (β).	% $\frac{\beta}{\alpha}$.	% N basique.
1.....	B	80/100	P. R. (*) 48 °C	5,5	1,88	34,2	0,50
2.....	B	180/220	40 »	5,5	2,08	37,8	0,40
3.....	K	80/100	46,5 »	4,7	0,88	18,7	0,20
4.....	C	80/100	49 »	3,7	0,40	10,8	0,35
5.....	T	–	–	3,3	1,36	41,2	0,40

(*) Point de ramollissement par la méthode « bille et anneau ».

D. — *Mallènes* (Partie du bitume soluble dans l'heptane normal).

N° des fractions.	Origine pétrole brut (*a*).	Fractions (*b*).	P. M. ou É.	% S total (α).	% S non thiophénique (β).	% $\frac{\beta}{\alpha}$.	% N basique.
1.....	Q	F { f_2	600 env.	4,6	Néant	0	Néant
2.....	»	F { f_3	»	5,85	1,28	21,9	»
3.....	»	F { f_4	»	5,75	1,76	30,6	»
4.....	H	F { f_4	500-600 env.	0,56	Néant	0	»
5.....	»	F { f_5	»	0,78	0,30	38,5	0,14
6.....	»	F { f_6	»	1,25	0,15	12	0,48

E. — *Asphaltènes* (insolubles dans l'heptane normal). *Fractions de chromatographie* obtenues par M. Bestougeff (⁸).

N° des fractions.	Origine pétrole brut (*a*).	Fractions (*b*).	P. M. ou É.	% S total (α).	% S non thiophénique (β).	% $\frac{\beta}{\alpha}$.	% N basique.
1.....	B	i_1	2 400^{v}	6,22	1,52	24,4	0,83
2.....	»	i_2	850os	7,75	1,74	22,4	1,18
3.....	»	i_3	3 040^{v}	7,86	1,43	18,2	0,83
4.....	I	i_4	1 130os	8,1	1,44	17,8	0,35
5.....	»	i_5	1 200^{v}	8,81	1,25	14,2	0,56

v, P. M. déterminé par viscosimétrie.

os, P. M. déterminé au moyen de l'osmomètre à tension de vapeur.

(*a*) B, Boscan (Éocène); H, Hassi-Messaoud (cambrien); K, Kuwait (crétacé); C, Colombie; T, Trinidad; Q, Qatar (crétacé); I, Irak (Éocène moyen).

(*b*) D, distillat brut; F, fraction chromatographique; i_1, i_2, i_4, insoluble dans l'heptane, soluble dans l'éther éthylique; i_3, i_5, insoluble dans l'heptane, insoluble dans l'éther éthylique.

dans l'acide acétique, et 30 ml d'acide acétique. On titre en retour l'excès d'acide perchlorique par la solution décinormale de carbonate disodique.

Par ce titrage, on détermine la somme azote basique + soufre non thiophénique qu'on exprime en milliéquivalents par gramme.

La teneur en soufre correspondant aux fonctions soufrées non thiophéniques est obtenue par différence entre les résultats des dosages *a* et *b*.

Des essais effectués sur des produits purs ont montré que cette méthode est spécifique, sensible, précise, reproductible; elle est en outre rapide et non destructive.

Le tableau précédent donne quelques exemples de dosages effectués sur des fractions de pétrole les plus diverses et de plusieurs provenances.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que la teneur en soufre non thiophénique et le rapport

$$\frac{\text{soufre non thiophénique}}{\text{soufre total}}$$

varient considérablement dans les différents produits pétroliers et dans leurs fractions suivant leur origine, l'âge géologique et les traitements subis.

Ainsi, sur la fraction 7 du tableau B (huiles visqueuses), cette méthode a mis en évidence la formation de soufre non thiophénique par traitement au soufre des huiles de pétrole.

Ce tableau montre également que la teneur en soufre non thiophénique permet de différencier des produits ayant des teneurs en soufre total très voisines (fractions 3, 4 et 5).

Cette méthode pourrait donc permettre de réaliser des corrélations très importantes dans les différents domaines d'études du pétrole, en particulier pour l'identification de l'origine des bitumes et de la nature géochimique des pétroles.

(*) Séance du 19 septembre 1966.

(1) D. W. Bixby et L. Rucker Delbert, Bulletin technique n° 7, octobre 1963, Institut du Soufre, Washington.

(2) R. L. Martin et J. A. Grant, *Anal. Chem.*, 37, n° 6, 1965, p. 644-648 et 649-657.

(3) V. G. Lukjaniza et G. D. Galpern, *Trudy Instituta Nefti Acad Sc. U. R. S. S.*, 8, 1956, p. 76-83.

(4) Le terme soufre « thiophénique » utilisé dans le sens le plus large englobant tous les dérivés du thiophène pouvant renfermer des cycles aromatiques, cyclaniques, etc.

(5) I. Bayer et E. Posgay, *Naturwissenschaften*, 45, 1958, p. 185; *Pharm. Zentralhalle*, 100, 1961, p. 65.

(6) J. F. Alicino, *Microchem. J.*, 4, 1960, p. 551.

(7) J. Lamathe, *Bulletin de Liaison des Laboratoires routiers*, Ponts et Chaussées, Paris, n° 17, 1966, p. 133-140.

(8) M. Bestougeff, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 577.

(Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Service de Chimie, 58, boulevard Lefèbvre, Paris, 15e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par spectroscopie infrarouge, des amidures alcalino-terreux.* Note (*) de MM. **Patrick Bouclier, Alexandre Novak, Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude des spectres infrarouges de 4 000 à 200 cm^{-1} de $Ca(NH_2)_2$, $Ca(ND_2)_2$, $Sr(NH_2)_2$ et $Ba(NH_2)_2$ à l'état solide : le dédoublement des bandes dues aux vibrations internes des ions NH_2^- et ND_2^- est interprété par effet de cristal. Une corrélation entre les fréquences ν(NH) et les rayons cationiques est suggérée. Une rotation libre de l'ion NH_2^- dans le cristal semble peu probable.

Nous avons entrepris une étude générale, par spectroscopie infrarouge, des groupements NH_2 et NH dans les composés minéraux à l'état solide. Après avoir interprété les spectres de l'oxyamidure et du thioamidure

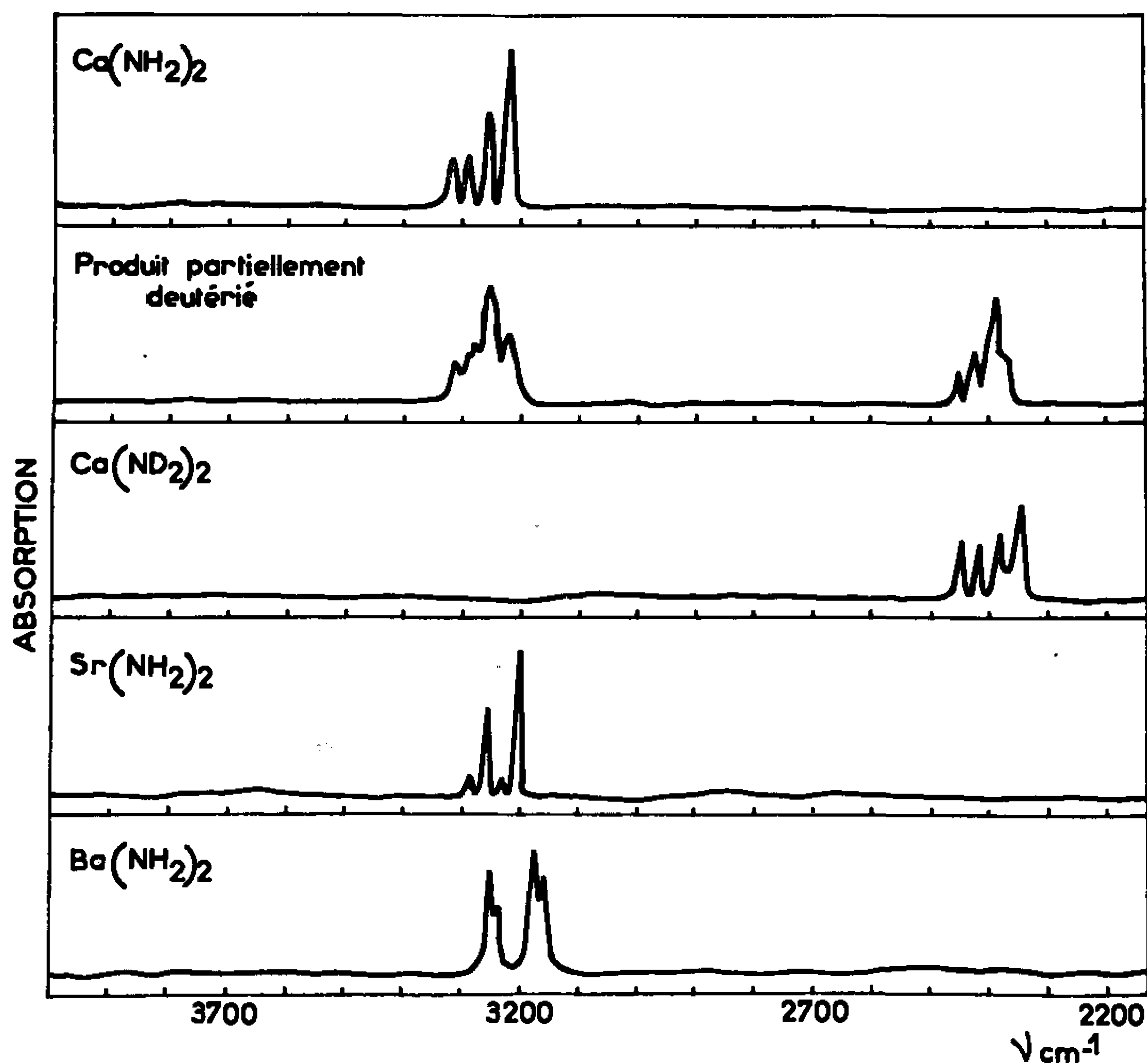


Fig. 1.

d'aluminium, $AlONH_2$ et $AlSNH_2$, et ceux des amidures alcalins [(1), (2)], nous avons envisagé les amidures alcalino-terreux.

L'amidure $Ca(NH_2)_2$ a été préparé par action, à 0°C, de l'ammoniac gazeux soigneusement desséché (3) sur le métal préalablement purifié par bisublimation. Les amidures de calcium deutériés et partiellement deutériés ont été obtenus de la même façon en utilisant soit, ND_3, de taux isotopique supérieur à 98 % (4), soit un mélange équimoléculaire de NH_3

$Ca(NH_2)_2$.	Produit partiellement deutérié.	$Ca(ND_2)_2$.	$Sr(NH_2)_2$.	$Ba(NH_2)_2$.	Attribution.
3 318 m	3 315 f	–	3 292 f	3 245 F	$\nu_a(NH_2)$
3 295 m	3 290 ép	–	3 267 F	3 235 mF	
–	3 260 m	–	–	–	$\nu(NH)$
3 257 mF	–	–	3 234 f	3 192 F	$\nu_s(NH_2)$
3 228 F	3 226 m	–	3 206 F	3 180 mF	
–	2 448 f	2 449 m	–	–	$\nu_a(ND_2)$
–	2 428 f	2 428 m			
–	2 390 mF	–	–	–	$\nu(ND)$
–	–	2 387 m	–	–	$\nu_s(ND_2)$
–	2 370 ép	2 366 mF			
1 580 mF	1 580 m	–	1 567 f	1 545 F	$\delta(NH_2)$
1 520 F	1 520 m	–	1 505 f	1 520 ép	
–	1 340 F	–	–	–	$\delta(NHD)$
–	1 155 m	1 155 mF	–	–	$\delta(ND_2)$
–	1 120 m	1 120 F			
640 mF	640 m	–	624 mF	590 mF	Libration de NH_2^-
–	480 ép	480 m	–	–	» ND_2^-
350 F, l	350 F, l	345 F, l	–	–	Vibration du réseau

Les fréquences sont en cm^{-1} : TF, très fort; F, fort; *m*, moyen; f, faible; l, large; ép, épaulement.

et ND_3. Les amidures $Sr(NH_2)_2$ et $Ba(NH_2)_2$ ont été synthétisés par action de NH_3 sur le métal, à —20°C pour le strontium et à 360°C pour le baryum ([5]).

Les produits étudiés réagissant avec la vapeur d'eau atmosphérique, nous avons utilisé une méthode d'échantillonnage précédemment décrite ([2]). Les spectres des amidures, en suspension dans le fluorolube (de 4 000 à 1300 cm^{-1}) et dans le nujol (de 1800 à 200 cm^{-1}), ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer 225 ».

Les figures 1 et 2 représentent les spectres obtenus. Les fréquences, les intensités relatives, ainsi que les attributions proposées sont rassemblées dans le tableau.

Vibrations internes des ions NH_2^-, NHD^- *et* ND_2^-. — Pour un ion NH_2^- isolé, on attend trois vibrations fondamentales, $\nu_a(NH_2)$, $\nu_s(NH_2)$ et $\delta(NH_2)$. Sur les spectres des amidures alcalins, les bandes correspondant à ces trois vibrations sont simples ([2]); elles sont, par contre, dédoublées dans les spectres des amidures alcalino-terreux.

L'interprétation résumée dans le tableau est basée sur la comparaison des spectres de $Ca(NH_2)_2$ et de ses homologues (*fig.* 1 et 2). Les six bandes du spectre de $Ca(NH_2)_2$ se déplacent par totale deutériation vers les basses fréquences, le rapport isotopique des fréquences étant voisin de $\sqrt{2}$. L'existence de deux composantes pour chacune des vibrations internes est due vraisemblablement à l'effet de cristal; rappelons que la symétrie du réseau de $Ca(NH_2)_2$ est celle du groupe spatial D_{4h}^{19} et que la maille contient huit ions NH_2^- ([6]). Nous attribuons les fréquences à 3 318 et

3 295 cm^{-1} aux vibrations $\nu_a(NH_2)$ et celles à 3 257 et 3 228 cm^{-1} aux vibrations $\nu_s(NH_2)$, le couplage vibrationnel dû à l'interaction entre ions NH_2^- voisins devant être plus faible que le couplage intraionique; on retrouve ainsi pour ce dernier un écart de fréquence $\Delta\nu = \nu_a - \nu_s$ voisin de 54 cm^{-1}, comparable à celui des amidures alcalins [3].

L'interprétation précédente est confirmée par le spectre du produit partiellement deutérié. La bande la plus forte de la région de 3 000 cm^{-1} a une fréquence voisine de la fréquence moyenne de quatre fréquences $\nu(NH_2)$ de $Ca(NH_2)_2$; nous l'attribuons à la vibration $\nu(NH)$ de l'ion NHD^-.

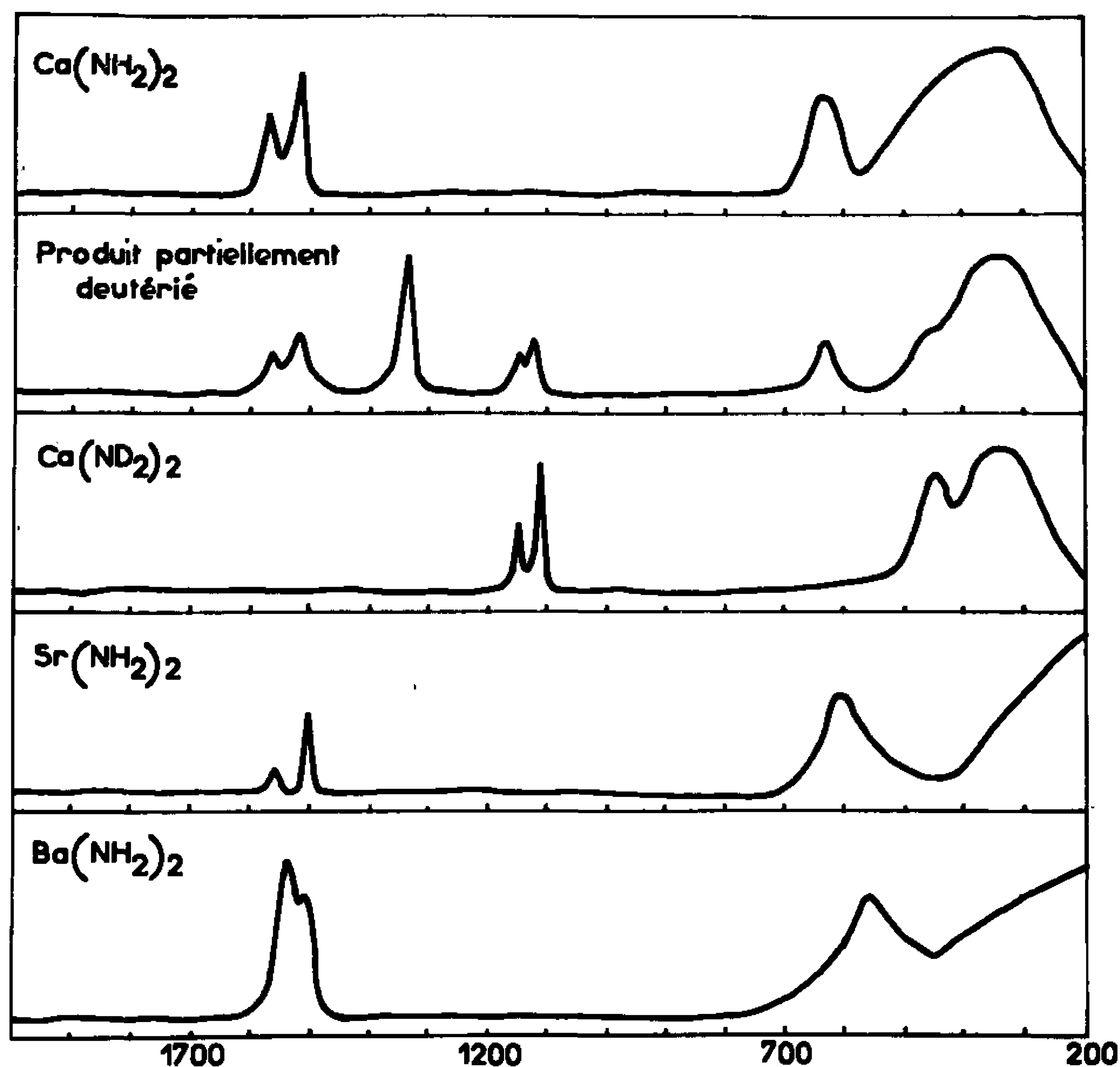


Fig. 2.

Les bandes de faible intensité attribuables aux vibrations $\nu_a(NH_2)$ et $\nu_s(NH_2)$ sont observées à des fréquences légèrement modifiées, fait qui peut s'expliquer par une interaction vibrationnelle entre les ions NH_2^-, NHD^- et ND_2^-. Comme le montre le tableau, les bandes $\nu(ND)$ se comportent d'une façon analogue. Dans la région des fréquences de déformation, une nouvelle bande très intense, à 1340 cm^{-1}, est due à la déformation $\delta(NHD)$, mais les bandes dues aux vibrations $\delta(NH_2)$ et $\delta(ND_2)$ ne changent pratiquement pas de position.

La finesse des bandes NH montre l'absence de ponts d'hydrogène dans les amidures alcalino-terreux, comme dans les amidures alcalins. Ce résultat était prévisible, la distance minimale N...N étant supérieure à 3,64 Å [6].

Il est intéressant, puisqu'il n'y a pas de pont d'hydrogène. de comparer les fréquences moyennes $\nu(\overline{NH})$ avec les paramètres structuraux des divers amidures étudiés. Les fréquences moyennes $\nu(\overline{NH})$, 3 274, 3 250 et 3 213 cm^{-1} pour les amidures de calcium, de strontium et de baryum, diminuent lorsque les rayons des cations augmentent. Nous avons observé de même que la fréquence moyenne $\nu(\overline{NH})$ de l'amidure de lithium est plus élevée que celle du sodium ([2]). Cette diminution de la fréquence avec le rayon ionique du cation provient sans doute d'un accroissement de charge électronique de l'azote.

Vibrations externes. — Les deux bandes observées à 640 et 350 cm^{-1} sur le spectre de $Ca(NH_2)_2$ ne peuvent être dues aux vibrations internes. La première glisse, par deutériation, à 480 cm^{-1} environ; elle peut correspondre à une libration de l'ion NH_2^-. La seconde, large, intense et peu sensible à la substitution isotopique, est attribuée à une vibration du réseau.

Des bandes analogues apparaissent sur les spectres des amidures de strontium et baryum. La fréquence de la libration diminue du calcium au baryum. Dans tous les cas, elle paraît trop élevée pour correspondre à une rotation libre de l'ion NH_2^- dans le cristal ([6]).

(*) Séance du 3 octobre 1966.

([1]) A. Novak et J. Portier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2582.
([2]) A. Novak, J. Portier et P. Bouclier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 455.
([3]) H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.*, [73], 18, 1899, p. 326.
([4]) J. Portier et P. Bouclier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([5]) A. Guntz et F. Benoit, *Ann. Chim.*, 20, 1923, p. 21.
([6]) R. Juza et H. Schumacher, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 324, 1963, p. 278.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S.,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde*
et *Laboratoire de Chimie physique,*
Groupe des Laboratoires du C. N. R. S.,
2, *rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire eau-nitrate de thallium.* Note (*) de M. Aymond Tranquard et Mlle Marie-José Pichon, présentée par M. Paul Pascal.

Le système binaire eau-nitrate de thallium est tracé en totalité. Aucun hydrate ne se manifeste. Les deux transformations allotropiques du nitrate de thallium se prolongent dans le binaire par des paliers à 79,5 et 147°C. La solubilité du sel varie beaucoup avec la température jusque vers 110°C. Le système présente une eutexie à — 0,55°C avec la composition pondérale 3,65 % $TlNO_3$.

Le système binaire eau-nitrate de thallium a été assez peu étudié. On connaît surtout les mesures de solubilité effectuées par Berkeley ([1]) entre + 0,65°C et la température d'ébullition de la solution saturée, soit 104,5°C. Le nitrate anhydre est, par contre, mieux connu. Son trimorphisme est établi depuis longtemps ([2]). La température de fusion a fait l'objet des déterminations de plusieurs auteurs : Retgers (205°C), Van Eyck (intervalle 205-206,1°C), Jaeger (206°C) ([3]), Bergman (207°C) ([2]).

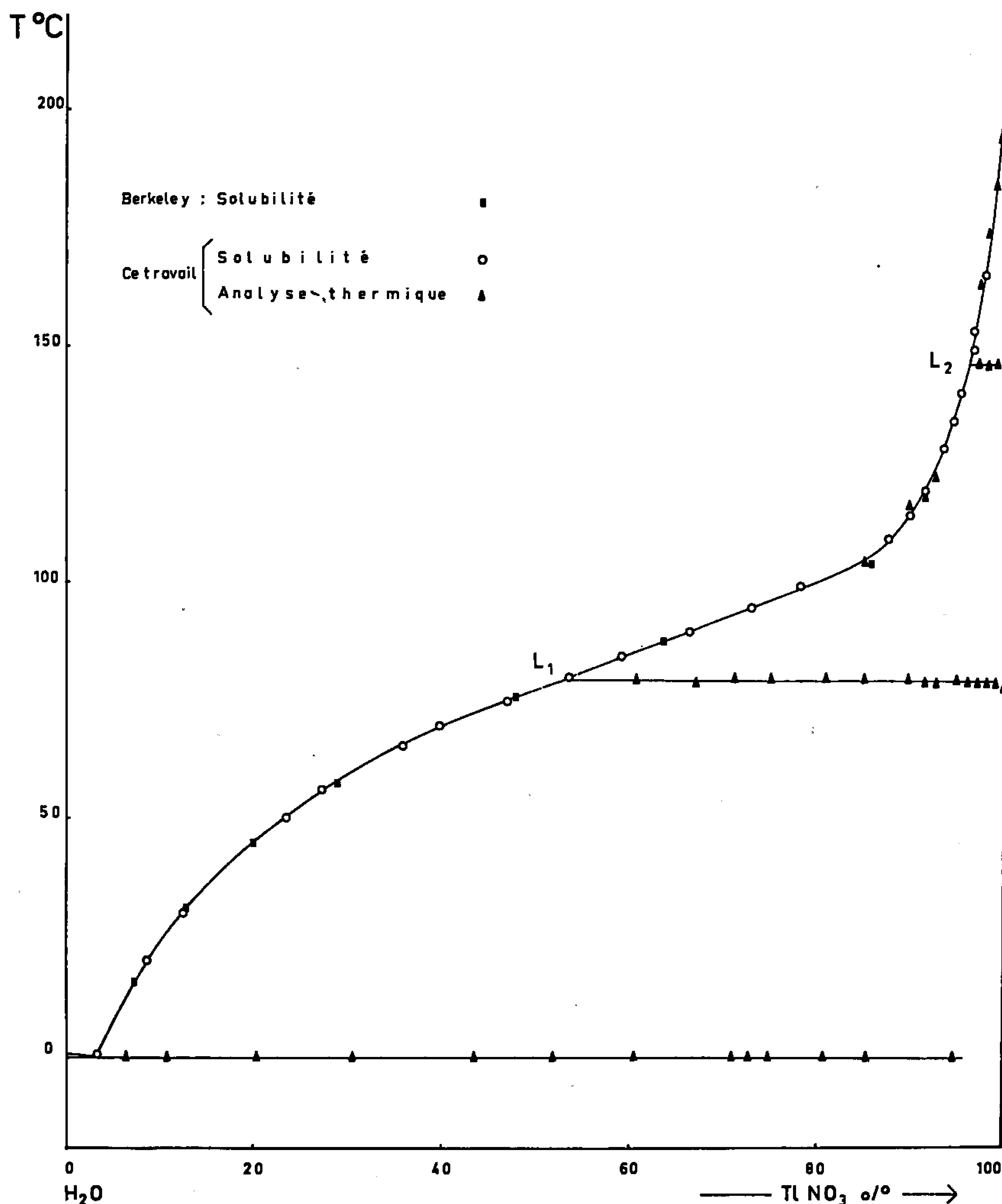
Une étude systématique de ce binaire a donc été entreprise en utilisant deux moyens principaux d'investigation : d'une part, l'analyse thermique à l'échauffement, d'autre part les mesures de solubilité isothermes, à la pression atmosphérique jusqu'à 100°C et sous pression de vapeur saturante au-dessus.

Le nitrate est obtenu par attaque au moyen d'acide nitrique très pur du commerce de thallium métallique très pur, titrant au moins 99,99 %. Il est purifié par recristallisation dans l'eau, opération rendue facile par la grande différence de solubilité à chaud et à froid du produit. Le séchage du sel séparé de l'eau mère doit être conduit prudemment (basse température, basse pression et absence d'oxygène).

Pour les mesures d'analyse thermique, les mélanges sont préparés par pesée des constituants. On opère dans une petite bombe d'acier inoxydable formant autoclave, dérivée d'un modèle de plus grande capacité ([4]). Les parois sont assez épaisses pour supporter la tension de vapeur saturante de l'eau pure à 300°C. Un joint de cuivre assure l'étanchéité entre le corps de la bombe et le couvercle qui porte un doigt de gant destiné à la prise de la température. Ce doigt de gant est tiré d'un tube semi-capillaire en acier inoxydable d'un diamètre intérieur de 1,1 mm et de 0,4 mm d'épaisseur de paroi. Il est fermé par soudure autogène et contient un couple thermoélectrique chromel-alumel « thermocoax » de 1 mm de diamètre.

Deux bombes identiques, logées dans deux cavités usinées dans un bloc de laiton contiennent respectivement l'échantillon et un témoin (alumine). Le tout est disposé dans un four. Les tensions délivrées par les deux couples qui plongent dans chacune des bombes sont appliquées aux entrées d'un enregistreur galvanométrique « XY Luxytrace ». En l'absence de tout accident thermique pendant le chauffage de l'échantillon les deux couples sont

à la même température quelle que soit la loi de chauffage du four. Même si la montée en température n'est pas linéaire, la plume de l'appareil décrit alors une droite, diagonale du rectangle que constitue le papier enregistreur. Elle s'écarte au contraire de cette diagonale lors d'un acci-



dent thermique pour y revenir dès qu'il est terminé. On obtient ainsi des courbes d'analyse thermique d'allure très proche des courbes théoriques et, en particulier, indépendantes de la courbure de la caractéristique du four.

Les mesures de solubilité, indispensables pour préciser les courbes de liquidus, ont été effectuées jusqu'à 100°C dans des tubes laboratoires munis d'un agitateur rotatif à joint de mercure précédemment décrit ([3]).

Pour les mesures à plus haute température et sous pression, on s'est adressé à l'appareil de Rollet et Bouaziz [6]. La phase liquide, après contrôle de la saturation, est dosée par la méthode classique d'oxydation du Tl^{I} en Tl^{III} au moyen de bromate de potassium titré, le point équivalent étant mis en évidence par potentiométrie (électrode de platine et potentiomètre « Tacussel »). La précision obtenue sur les compositions est de 0,3 % environ. Les résultats concordent bien avec ceux de Berkeley dans le domaine exploré par cet auteur qui opérait par évaporation à sec dans un creuset de platine.

La figure montre l'ensemble des résultats obtenus. Les concentrations sont données en pourcentage pondéral de $TlNO_3$ dans 100 g de mélange. Aucun hydrate ne s'est manifesté. Le palier eutectique barre presque tout le domaine des compositions. Des mesures directes sur le mélange eutectique, préparé dans une enceinte pratiquement adiabatique [Hering [7]] ont permis d'en déterminer les coordonnées : — 0,55°C, 3,65 % $TlNO_3$.

Deux paliers horizontaux, à 79,5 et 147°C, traduisent l'existence des trois variétés allotropiques du nitrate de thallium. Ils sont bien définis et très visibles sur les courbes d'analyse thermique au réchauffement, bien que l'accident à 79,5°C soit nettement moins important que celui à 147°C. Les courbes de liquidus ne présentent qu'une variation de pente insignifiante au passage par les points de transition correspondant à l'équilibre de la solution avec deux espèces allotropiques de nitrate. Ces points invariants ont pour coordonnées :

L_1 : 79,5°C ; 52,8 % $TlNO_3$;
L_2 : 147°C ; 95,8 % $TlNO_3$.

Le point de fusion paraît se situer un peu plus haut (208°C) que ne l'indiquent les mesures de Jaeger [3] et de Bergman [2] qui avaient trouvé respectivement 206 et 207°C.

Les points de transition du nitrate anhydre ont été situés pour le plus bas pratiquement à la même température que celle indiquée par Bergman, pour le plus haut à une température légèrement supérieure. On peut admettre : 78 et 146°C, températures inférieures de 1,5 et 1°C à celles trouvées pour les paliers du binaire, ce qui permet d'envisager comme très probable l'existence d'une zone de cristaux mixtes dans le domaine du nitrate de thallium d'étendue limitée au voisinage immédiat du sel anhydre.

(*) Séance du 3 octobre 1966.
(1) BERKELEY, *Phil. Trans.*, A, 203, 1904, p. 213.
(2) BERGMAN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 157, 1926, p. 87.
(3) JAEGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 101, 1917, p. 196.
(4) TRANQUARD, *Rev. Chim. min.*, 2, 1965, p. 435.
(5) TRANQUARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 264.
(6) BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.
(7) HERING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 333.

(*Laboratoire de Chimie propédeutique II,*
43, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude sur les oxydes doubles de niobium, ou de tantale, et d'un lanthanide; différenciations respectives de ces éléments.* Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Daniel Bodiot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation en milieu solide, aux environs de 1000°C, et identification de deux oxydes doubles de niobium, ou de tantale, et d'un élément lanthanide M; le type en est différent pour niobium : MNb_5O_{14}, et pour tantale : MTa_7O_{19}, quadratique. Ces oxydes sont nouveaux. Le premier, relativement peu stable thermiquement, n'est obtenu qu'avec lanthane, cérium et praséodyme. Il donne par thermolyse un mélange d'hémipentoxyde Nb_2O_5 et d'oxyde double MNb_3O_9, sauf pour le composé du lanthane; $LaNb_5O_{14}$ est fusible et recristallisable après fusion, F 1310°C. Le second nous a été fourni par néodyme, samarium et gadolinium, en plus de La, Ce et Pr; le type MTa_7O_{19} se conserve solide jusqu'à 1500° au moins.

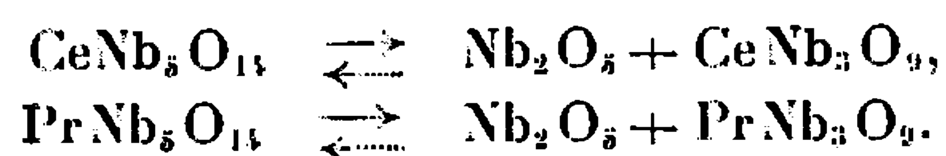
L'étude des réactions entre les oxydes Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 et M_2O_3 (M est un élément lanthanide), dans l'état solide, nous a permis d'identifier, en plus des composés connus $MNbO_4$ ou $MTaO_4$ [(1), (2), (3)] et MNb_3O_9 ou MTa_3O_9 (4), deux types d'oxydes doubles nouveaux. L'un n'a été rencontré que pour le niobium, avec les trois premiers lanthanides seulement (La, Ce, Pr) soit MNb_5O_{14}. L'autre type n'a été rencontré que pour le tantale, au contraire, mais avec six lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) soit MTa_7O_{19}. Ce travail présente donc neuf oxydes doubles restés inconnus.

Les nouveaux composés sont produits d'une manière quantitative si le mélange stœchiométrique correspondant des deux oxydes générateurs —$M_2O_3 + 5Nb_2O_5$ ou $M_2O_3 + 7Ta_2O_5$— est maintenu vers 1000°C pendant 12 h, après compression en pastille de 500 mg environ.

Les deux types d'oxydes doubles ainsi obtenus sont bien différenciés par les spectres Debye-Scherrer. Le spectre des oxydes de type MNb_5O_{14} est très complexe. Celui des oxydes du type MTa_7O_{19} peut être indexé dans le système quadratique; $a = 10{,}00$ Å, $c = 12{,}83$ Å, pour le composé du cérium, $CeTa_7O_{19}$; $d = 8{,}52$, ce qui correspond à 4 molécules par maille. Les paramètres se modifient peu quand le lanthanide change; ainsi, $a = 9{,}94$ et $c = 12{,}80$ Å pour le composé du gadolinium, $GdTa_7O_{19}$.

La stabilité thermique distingue très nettement les deux nouveaux types d'oxydes doubles.

Alors que le type MTa_7O_{19} se conserve solide jusqu'à 1500°C, température limite considérée pour cette étude, le type MNb_5O_{14} est détruit par thermolyse qui met en liberté 1 mole Nb_2O_5 sur 2,5 et donne l'un des deux oxydes doubles connus antérieurement. Cette thermolyse ne s'observe cependant que pour le composé du cérium et pour celui du praséodyme :

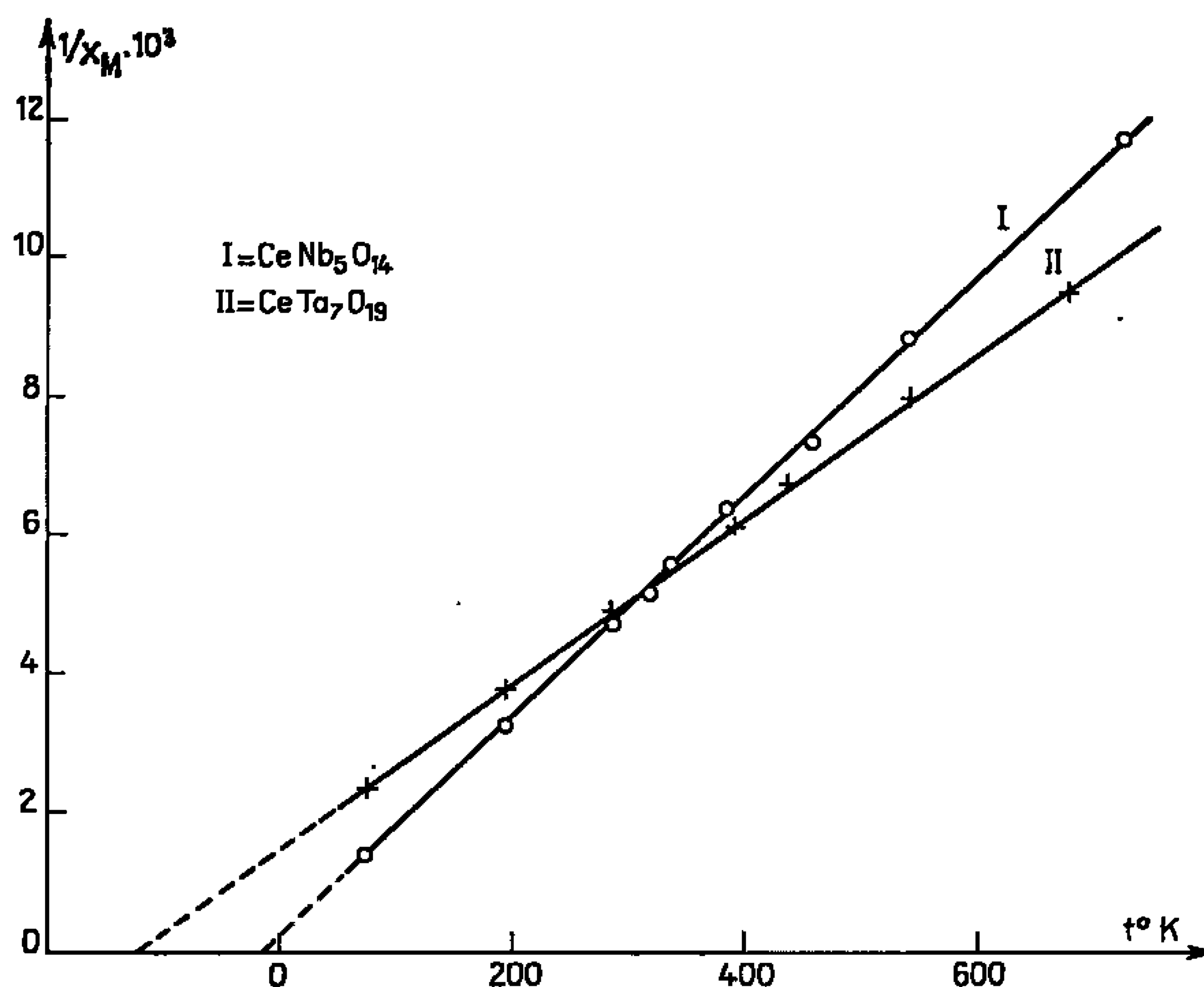


$$CeNb_5O_{14} \rightleftarrows Nb_2O_5 + CeNb_3O_9,$$
$$PrNb_5O_{14} \rightleftarrows Nb_2O_5 + PrNb_3O_9.$$

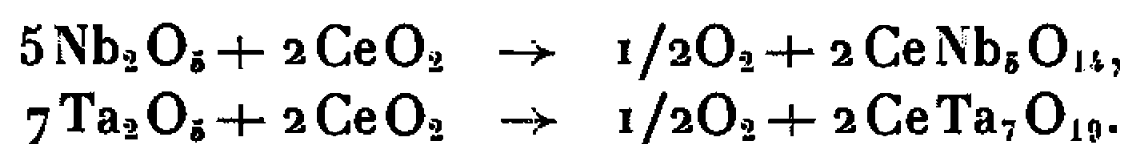
Elle est rapide et se détecte par dilatométrie, à 1180° pour le composé du cérium, à 1120° pour celui du praséodyme. La réaction inverse est possible, mais très lente; le mélange de l'hémipentoxyde de niobium et de l'oxyde double MNb_3O_9 doit être maintenu à 1050° pendant 300 h pour obtenir quantitativement l'oxyde double MNb_5O_{14}.

Le composé du lanthane $LaNb_5O_{14}$ est fusible sans décomposition, F 1310°C, et recristallisable par refroidissement du liquide.

Il est possible d'obtenir l'un et l'autre des deux nouveaux oxydes doubles du cérium en utilisant dans la préparation le bioxyde CeO_2 au lieu de l'hémi-



trioxyde Ce_2O_3. On observe alors une perte de masse dès 800°C; cette perte est due à un départ d'oxygène, en accord avec les réactions suivantes :



$$5\,Nb_2O_5 + 2\,CeO_2 \rightarrow 1/2\,O_2 + 2\,CeNb_5O_{14},$$
$$7\,Ta_2O_5 + 2\,CeO_2 \rightarrow 1/2\,O_2 + 2\,CeTa_7O_{19}.$$

Cela implique le passage de l'élément Ce du degré d'oxydation 4 à 3. De fait, les deux oxydes doubles $CeNb_5O_{14}$ et $CeTa_7O_{19}$ sont paramagnétiques; la variation thermique de la susceptibilité donne, pour chacun, une bonne droite, suivant la relation de Curie et Weiss (*figure*). Voici les données :

	$CeNb_5O_{14}$.	$CeTa_7O_{19}$.
θ_c	—15	—125
μ_{eff}	2,34	2,51

Les deux types de nouveaux oxydes doubles identifiés par ce travail distinguent à la fois niobium et tantale d'une part, et les lanthanides, d'autre part. En effet, l'un des types n'a été obtenu qu'avec le niobium : MNb_5O_{14}, alors que l'autre n'a été obtenu qu'avec le tantale, MTa_7O_{19}. De plus, lanthane, cérium et praséodyme se différencient des autres

lanthanides en donnant seuls le composé MNb_5O_{14}. Ces résultats apportent une contribution intéressante à la comparaison d'éléments considérés couramment comme quasiment indifférenciés par voie chimique.

Voici les données concernant le spectre Debye-Scherrer de l'oxyde nouveau de niobium et de cérium, $CeNb_5O_{14}$:

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
10,04........	8	2,820.........	15	1,954.........	5
5,28........	4	2,754.........	60	1,947.........	6
4,833.......	1	2,597.........	2	1,940.........	16
4,553.......	8	2,531.........	6	1,899.........	2
4,358.......	1	2,422.........	1	1,843.........	8
3,857.......	60	2,402.........	2	1,783.........	7
3,598.......	15	2,354.........	5	1,763.........	7
3,368.......	7	2,344.........	7	1,714.........	5
3,276.......	10	2,180.........	7	1,664.........	4
3,106.......	55	2,102.........	10	1,642.........	3
3,062.......	15	1,996.........	1	1,617.........	8
2,943.......	100	1,963.........	5	1,593.........	20

(*) Séance du 5 septembre 1966.

(1) R. S. Roth, *Rare Earth Research*, E. V. Kleber, 1961, p. 88.
(2) Krylov, Sanatina et Sholt's, *Russian J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 579.
(3) Roobsky et White, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 888.
(4) Roobsky, White et Langston, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1965, p. 447.

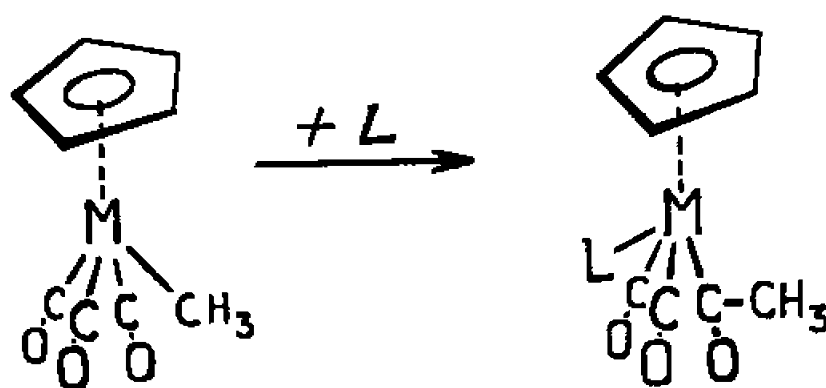
(*Sorbonne, Chaire de Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une réaction d'insertion du groupement carbonyle dans les complexes des métaux de transition sous l'action d'un tiers coordinat : synthèse de dérivés des π-cyclopentadiényl-tricarbonyle-acétyl molybdène ou tungstène.* Note (*) de Mlle **Ginette Capron-Cotigny** et M. **René Poilblanc**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action de molécules L du type base de Lewis [$L = P(C_2H_5)_3$, $P[N(CH_3)_2]_3$, $P(OCH_3)_3$] sur les π-cyclopentadiényltricarbonyle-méthyl molybdène ou tungstène conduit à la formation de dérivés acétylés de formule π-$C_5H_5M(COCH_3)(CO)_2L$. Ces dérivés sont identifiés et étudiés en spectrographie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire.

L'action des bases de Lewis [par exemple $L = PA_3$ avec $-A = -C_2H_5$, $-N(CH_3)_2$, $-OCH_3$] sur les métaux carbonyle ([1]) et en particulier [([2]), ([3])] sur les métaux hexacarbonyle $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) se traduit très souvent par la substitution progressive et aisée d'un certain nombre de groupements CO. Il était cependant permis de penser que cette simplicité ne serait pas conservée si l'on s'intéressait aux réactions de dérivés des métaux carbonyle de structure plus complexe, possédant, en particulier, des coordinats de nature entièrement organique.

Nous avons étudié le cas des complexes π-$C_5H_5M(CO)_3R$ (M = Mo ou W; R = groupe alkyl) pour lesquels on pouvait raisonnablement envisager, *a priori*, que l'action de L serait, soit une réaction de substitution vraie conduisant aux dérivés π-$C_5H_5M(CO)_{3-n}L_nR$, soit une réaction de réarrangement aboutissant à $C_5H_5R\ M(CO)_3L$, soit une réaction qu'on pourrait dire d'insertion [([4]), ([5])] telle



A la suite des réactions, à température peu élevée (20 à 60°C) du π-cyclopentadiényl-tricarbonyle-molybdène ([6]) avec les coordinats L cités plus haut nous avons isolé à l'état de cristaux jaunes, avec un rendement quantitatif :

π-$C_5H_5Mo(COCH_3)(CO)_2P(C_2H_5)_3$, calculé %, C 47,62; H 6,09; P 8,20; trouvé %, C 47,31; H 6,23; P 8,39; $θ_f$ 98°C.

π-$C_5H_5Mo(COCH_3)(CO)_2P[N(CH_3)_2]_3$, calculé %, C 42,60; H 6,19; N 9,93; P 7,37; trouvé %, C 42,2; H 6,12; N 10,2; P 7,52; $θ_f$ 120°C.

π-$C_5H_5Mo(COCH_3)(CO)_2P(OCH_3)_3$, calculé %, C 37,50; H 4,43; P 8,06; trouvé %, C 37,4; H 4,59; P 8,01; $θ_f$ 61°C.

TABLEAU I.

	ν(C—O) (cm⁻¹).	$\delta(CH_3)$ p. p. m.	$\delta(C_5H_5)$ p. p. m.
π-$C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$	2 020 F	–	–
	1 937 TF	—0,34	—5,28
π-$C_5H_5Mo(COCH_3)(CO)_2P(C_2H_5)_3$	1 932 F	–	–
	1 854 TF	—2,45	—5,08
	1 636 m	–	–
π-$C_5H_5Mo(COCH_3)(CO)_2P[N(CH_3)_2]_3$	1 934 F	–	–
	1 856 TF	—2,43	—5,10
	1 636 m	–	–
π-$C_5H_5Mo(COCH_3)(CO)_2P(OCH_3)_3$	1 943 F	–	–
	1 873 TF	—2,50	—5,22
	1 636 m	–	–
π-$C_5H_5W(COCH_3)(CO)_2P(C_2H_5)_3$	1 927 F	–	–
	1 847 TF	—2,42	—5,17
	1 614 m	–	–

ν(C—O) : fréquences des vibrations d'extension.
$\delta(CH_3)$: déplacement chimique des protons du groupement CH_3 n'appartenant pas à L.
$\delta(C_5H_5)$: déplacement chimique des protons du cycle C_5H_5.

Les réactions avec le dérivé homologue du tungstène donnent des résultats comparables, par exemple :

π-$C_5H_5W(COCH_3)(CO)_2P(C_2H_5)_3$, calculé %, C 38,71; H 4,95; P 6,67; trouvé %, C 38,70; H 5,25; P 6,72; θ_f 42°C.

Les divers complexes ont été étudiés en spectrographie infrarouge, à l'état de solution dans l'hexadécane, au moyen d'un spectrographe « P. E. 125 » et par résonance magnétique protonique, en solution dans le tétrachlorure de carbone, au moyen des spectrographes « Varian A 60 » et « D. P. 60 » (tétraméthylsilane en référence interne).

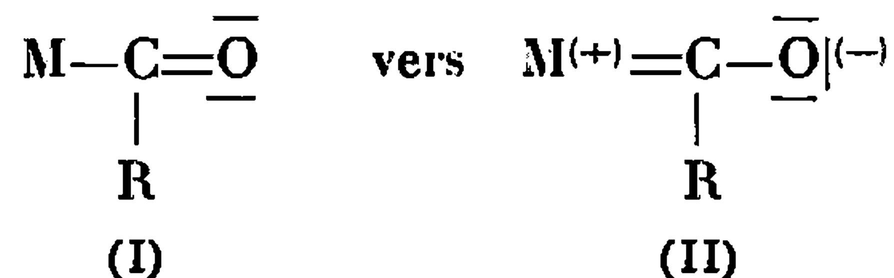
En infrarouge, la bande vers 1600 cm⁻¹, absente dans le dérivé de départ méthylé a été attribué à l'existence dans les complexes isolés, d'un groupement acétyle. En résonance protonique, l'existence de ce groupement acétyle a été entièrement confirmée par le déplacement vers — 2,5 p. p. m. (par rapport au tétraméthysilane) de la résonance correspondant aux protons méthyliques.

Il paraissait intéressant de comparer les dérivés π-$C_5H_5M(COCH_3)(CO)_2L$ aux dérivés acétyle non substitués π-$C_5H_5M(COCH_3)(CO)_3$. La réaction [7] du dérivé sodé π-$C_5H_5M(CO)_3$ Na sur le chlorure d'acétyle n'a pas permis leur isolement à l'état pur mais nous avons cependant mesuré avec certitude, dans les mélanges non purifiés, les fréquences ν(C—O) du complexe π-$C_5H_5W(COCH_3)(CO)_3$ [2017 (F), 1924 (TF) et 1648 (m) cm⁻¹]. La comparaison des fréquences de ce dernier avec celles de son dérivé de substitution en phosphine montre que :

— l'abaissement des fréquences de vibration d'extension des groupes C—O carbonyle est du même ordre de grandeur que celui observé au passage de $W(CO)_3L_3$ à $W(CO)_2L_4$ [2];

— l'abaissement de la fréquence de vibration d'extension du groupe C—O acétyle n'est pas négligeable (34 cm⁻¹). Il est la preuve que

le groupement acétyle participe au phénomène d'évacuation du supplément de charges, résultant de la substitution de CO par L, en évoluant de la forme canonique



On peut dès lors remarquer, que le passage d'un dérivé en phosphite à un dérivé en phosphine, ne se traduit, pratiquement, par aucune variation de la fréquence « CO acétyle ». Seuls les groupements CO carbonyle (et sans doute à un moindre degré, le cycle cyclopentadiényl) continuent à assurer l'évacuation des charges supplémentaires, le groupement acétyle ayant vraisemblablement atteint, dès le dérivé en phosphite, une structure limite assez proche de la forme canonique (II).

(*) Séance du 5 septembre 1966.

(1) T. A. Manuel, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, 3, 1965, p. 181-241.
(2) R. Poilblanc et M. Bigorne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1301; R. Poilblanc, *Thèse*, Paris, 1963.
(3) R. Poilblanc, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4910.
(4) R. F. Heck, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, American Chemical Society Ed., 1965, p. 181-219.
(5) J. P. Bibler et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 889.
(6) T. S. Piper et G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, p. 104.
(7) J. A. Cleverty et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (London), 1963, p. 4096.

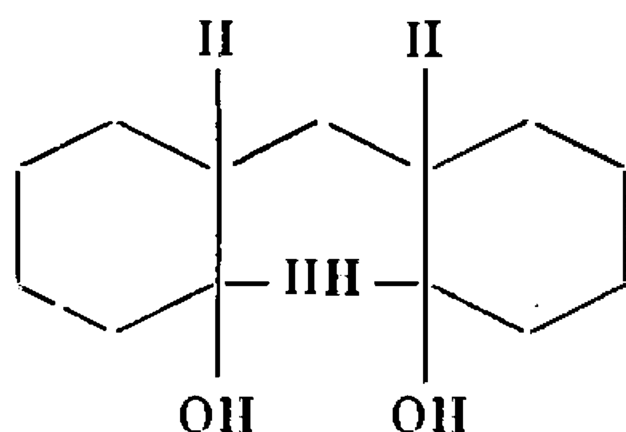
(*Département de Chimie inorganique*
de la Faculté des Sciences de Toulouse,
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des dihydro-2.2′ dicyclohexylméthanes.* Note (*) de MM. **Alain Palsky**, **Jean Huet** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Charles Dufraisse.

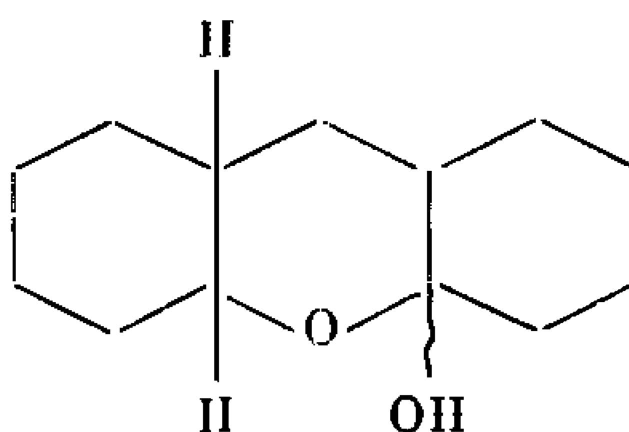
L'oxydation des trois dihydroxy-2.2′ dicyclohexylméthanes de la série thréo dont la stéréochimie est connue, conduit aux butano-8.9 oxo-6 nonanolides-9 *cis* et *trans*. Les produits intermédiaires de la réaction (hydroxy-14 dodécahydroxanthènes et décahydroxanthènes) ont été synthétisés et leur configuration précisée.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit la préparation des trois dihydroxy-2.2′ dicyclohexylméthanes thréo (I) dont nous avons établi les configurations et les conformations.

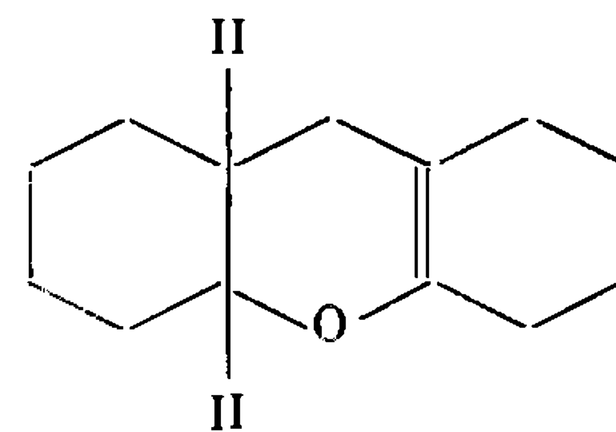
L'oxydation sulfochromique ([2]) de ces glycols (I) conduit aux butano-8.9 oxo-6 nonanolides-9 (IV) et à de faibles quantités de dioxo-2.2′ dicyclohexylméthane thréo attendu (V). A côté des lactones (IV) qui sont les produits majoritaires de l'oxydation des glycols (I), nous avons identifié des hydroxy-14 dodécahydroxanthènes (II)et des décahydroxanthènes (III). Nous avons montré que les composés (II) et (III) correspondent à différentes étapes de l'oxydation.



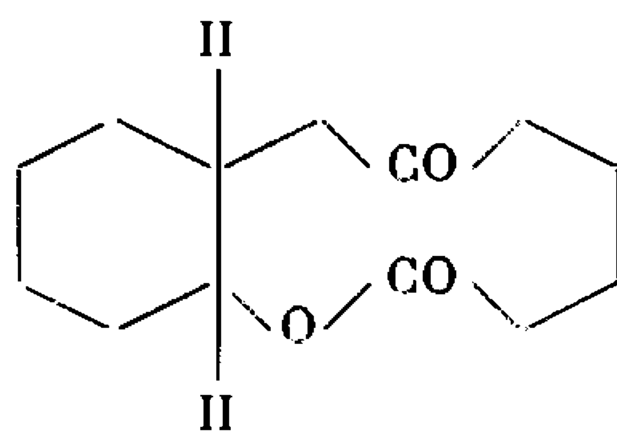
(I *a*) *trans*-thréo-*trans*
(I *b*) *cis*-thréo-*trans*
(I *c*) *cis*-thréo-cis



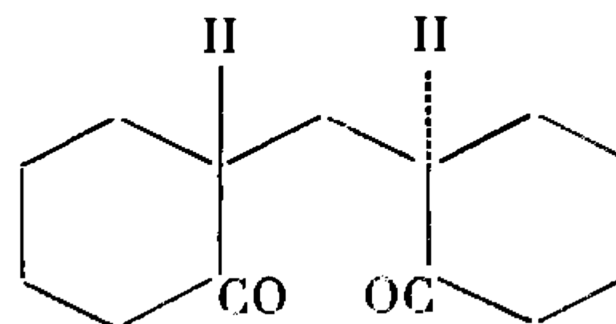
(II *a*) *trans* (H, H)
(II *b*) *cis* (H, H)



(III *a*) *trans*
(III *b*) *cis*



(IV *a*) *trans*
(IV *b*) *cis*



(V) thréo

Pour chacun des glycols nous avons procédé à l'analyse chromatographique en phase vapeur des produits d'oxydation. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la présence des composés (II), (III) et (V).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I, les composés sont cités dans l'ordre des temps de rétention croissants, les pourcentages indiqués sont relatifs aux aires des pics.

TABLEAU I.

Composés identifiés.

Glycols.	(III *b*).	(III *a*).	(II *a*, II *b*).	(V).	(IV *a*).	(IV *b*).
(I *a*)........	0	4	14	2	80	0
(I *b*)........	3	5	21	3	48	20
(I *c*)........	6	0	13	3	0	78

On remarque que le glycol (I *b*) *cis*-thréo-*trans* conduit aux deux lactones *trans* (IV *a*) et *cis* (IV *b*); dans ce cas en effet l'oxydation concerne, soit l'hydroxyle en 2, soit l'hydroxyle en 2'.

D'autre part, (I *a*) donne uniquement le semi-acétal (II *a*) et (I *c*) le semi-acétal (II *b*) comme nous le montrons par la suite; seul (I *b*) conduit à un mélange des deux semi-acétals (II *a*) et (II *b*) qui sont inséparables dans les conditions de l'analyse chromatographique précédente.

En vue de déterminer la structure des composés accompagnant les lactones (IV) dans l'oxydation des glycols (I) et de vérifier si ces composés sont bien des intermédiaires réactionnels, nous avons préparé les lactones (IV) en décomposant la réaction en une série d'oxydations moins brutales. A la suite de ces résultats nous avons pu établir la filiation existant entre les lactones (IV) et les glycols de départ (I).

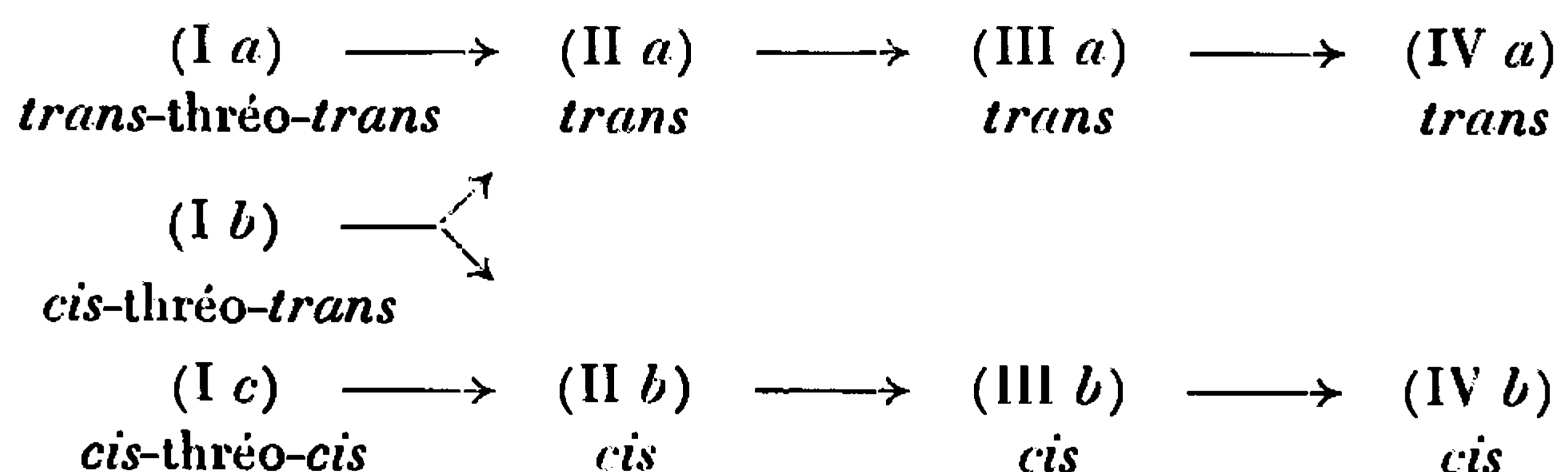
L'oxydation du glycol (I *a*) *trans*-thréo-*trans* par le complexe anhydride chromique-pyridine [3] conduit à l'hydroxy-14 dodécahydroxanthène (II *a*). En raison des faibles quantités de glycol (I *c*) dont nous disposions, nous avons préféré préparer le semi-acétal (II *b*) en hydrogénant catalytiquement la dicétone (V), on obtient ainsi un mélange des semi-acétals (II *a*) et (II *b*), ce dernier majoritaire est séparé par recristallisation.

La déshydratation des semi-acétals (II *a*) et (II *b*) par l'acide phosphorique conduit respectivement aux décahydroxanthènes (III *a*) et (III *b*) qui sont purifiés par chromatographie en phase vapeur.

Les spectres de R. M. N. qui ne présentent pas de pic pour les protons éthyléniques confirment la position des doubles liaisons de (III *a*) et de (III *b*).

(III *a*) et (III *b*) oxydés séparément par le complexe anhydride chromique-pyridine conduisent respectivement aux lactones (IV *a*) et (IV *b*).

L'oxydation des glycols se développe donc suivant la séquence :



La configuration des lactones (IV *a*) et (IV *b*) est ainsi déterminée, en effet durant l'oxydation des glycols, la stéréochimie des deux carbones asymétriques conservés n'est pas modifiée.

Hydroxy-14 *dodécahydroxanthène*, $C_{13}H_{22}O_2$ (II *a*). — F 108° (hexane); ν(O—H) 3 350 cm^{-1}.

Hydroxy-14 *dodécahydroxanthène*, $C_{13}H_{22}O_2$ (II *b*). — F 138° (acétate d'éthyle); ν(O—H) 3 450 cm^{-1}.

Décahydroxanthène-trans, $C_{13}H_{20}O$ (III *a*). — $É_{16}$ 135°; n_D^{25} 1,5070; ν(C=C) 1680 cm^{-1}, ν(C—O) 1160 cm^{-1}.

Décahydroxanthène-cis, $C_{13}H_{20}O$ (III *b*). — $É_{15}$ 131°; n_D^{25} 1,5100; ν(C=C) 1680 cm^{-1}, ν(C—O) 1180 cm^{-1}.

Butano-8.9 *oxo*-6 *nonanolide*-9 trans, $C_{13}H_{20}O_3$ (IV *a*). — F 86° (hexane); ν(C=O) 1720 et 1700 cm^{-1}, ν(C—O) 1230 cm^{-1}, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 275 mμ (ε 16); *oxime*, F 171° (eau-éthanol); ν(C=O) 1720 cm^{-1}, ν(C—O) 1230 cm^{-1}.

Butano-8.9 *oxo*-6 *nonanolide*-9 cis, $C_{13}H_{20}O_3$ (IV *b*). — F 85° (hexane); ν(C=O) 1720 et 1700 cm^{-1}, ν(C—O) 1240 cm^{-1}, $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 275 mμ (ε 15); *oxime*, F 165° (eau-éthanol); ν(C=O) 1720 cm^{-1}, ν(C—O) 1240 cm^{-1}.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(1) A. PALSKY, J. HUET et J. DREUX, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1543.

(2) H. DUNHATAN, *J. chem. Ed.*, 40, 1963, p. 205; L. FIESER et M. FIESER, *Topics in Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, Londres, 1963, p. 454.

(3) G. POOS, G. ARTH, R. BEYLER et L. SARETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 422; H. KWART et P. FRANCIS, *Ibid.*, 77, 1955, p. 4907.

(École Supérieure de Chimie industrielle, Laboratoire de Synthèse organique, 93, rue Pasteur, Lyon, 7e, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation par transfert d'hydrogène. Influence du solvant, de la structure des donneurs et des accepteurs.* Note (*) de Mmes **Andrée Gaiffe** et **Annick Plotiau**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient l'influence de différents facteurs dans le transfert d'hydrogène : le solvant, la structure des donneurs et des accepteurs.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré le rôle des structures de l'accepteur d'hydrogène et du donneur dans le cas particulier de la réduction des dérivés nitrés aromatiques par des composés cyclohexéniques en présence de charbon palladié à 5 %.

En cinétique, les solvants neutres sont souvent considérés comme des diluants qui éloignent plus ou moins les molécules des réactifs. Ainsi, ils devraient intervenir de manière identique, ce qui n'est pas conforme aux résultats expérimentaux [([2]), ([3])]. Le solvant modifie le taux de transformation des réactifs en présence.

Nous avons d'abord étudié l'influence du solvant sur le transfert. Nous avons choisi comme réaction témoin la réduction du *p*-nitrotoluène par le cyclohexène, ces composés ayant donné précédemment les meilleurs résultats ([1]). Les solvants suivants furent expérimentés : benzène, toluène, xylène, cyclohexane, acétone, THF, éther, méthanol, éthanol.

Mode opératoire. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 1/20 de molécule de cyclohexène, 1/60 de molécule de *p*-nitrotoluène, 100 mg de charbon palladié à 5 % et 50 ml du solvant étudié. On chauffe à reflux 24 h. L'amine formée est isolée sous forme de chlorhydrate. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Ébullition du mélange (°C).	Taux de transfert.
Benzène	104	28,25
Toluène	105	20,75
Xylène	120	49,8
Cyclohexane	85	4,7
Acétone	60	4,15
THF	70	55,6
Éther	39	0
Méthanol	56	0
Éthanol	80	9,6

L'accroissement du point d'ébullition du solvant augmente le transfert, ce qui est conforme à la loi des cinétiques de réaction. Malgré son point

TABLEAU I.

Sans solvant.

Cinnamate de	D^{1} É^{on}.	1 h.	3 h.	5 h.	7 h.	9 h.	11 h.	13 h.	15 h.	20 h.	24 h.
Cyclohexène :											
Éthyle	14	79	100	–	–	–	–	–	–	–	–
Butyle	0	98	100	–	–	–	–	–	–	–	–
Benzyle	25	100	100	–	–	–	–	–	–	–	–
Terpinolène :											
Éthyle	100	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Butyle	100	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Benzyle	96	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
l-α-phellandrène :											
Éthyle	71	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Butyle	47,5	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Benzyle	65	81	89	–	100	–	–	–	–	–	–
d-β-phellandrène :											
Éthyle	45	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Butyle	45	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Benzyle	64	74	78	–	86	–	–	–	86	–	–
l-α-pinène :											
Éthyle	–	–	–	–	0	–	–	–	2,4	14	14
Butyle	–	–	–	–	5	40	–	43	44	55	100
Benzyle	–	15	19	21	22	30	–	–	29	–	31
l-β-pinène :											
Éthyle	–	–	0	14	16	–	–	19	27	–	38
Butyle	–	–	–	–	0	31,5	30	51	61	–	82
Benzyle	–	12	15	20	22	32	–	–	32	–	42

d'ébullition assez bas, le THF donne le meilleur résultat, ce qui est peut-être dû au caractère de base de Lewis des éthers ([4]) et à son point d'ébullition supérieur à celui de l'éther.

Dans une deuxième partie, nous avons comparé quelques donneurs terpéniques mono et bicycliques [terpinolène ($É_{10}$ 67-68°, n_D^{20} 1,4802); *d*-β-phellandrène ($É_{11}$ 57°, n_D^{20} 1,4788, $[\alpha]_D + 80$); *l*-α-phellandrène ($É_{22}$ 67-68°, n_D^{20}, 1,4769, $[\alpha]_D - 150$); *l*-α-pinène (É 155-156°, n_D^{20} 1,4662, $[\alpha]_D - 51°$); *l*-β-pinène (É 164°, n_D^{20} 1,4872, $[\alpha]_D - 22°,6$)] avec le cyclohexène, l'accepteur étant le *p*-nitrotoluène.

Le mode opératoire ne diffère du précédent que par l'absence de solvant. Dans une première série, les expériences ont été faites à la température d'ébullition du cyclohexène (82°) maintenue par un bain thermostaté. On n'a observé un transfert appréciable qu'à partir de 24 h de chauffage :

Cyclohexène.	Terpinolène.	*l*-α-phellandrène.	*d*-β-phellandrène.	*l*-α-pinène.	*l*-β-pinène.
100 %	4,8 %	3,75 %	3,6 %	0	0

Une deuxième série d'expériences a été faite en chauffant à reflux :

	Cyclohexène.	Terpinolène.	*l*-α-phellandrène.	*d*-β-phellandrène.	*l*-α-pinène.	*l*-β-pinène.
15 mn......	33,46 %	23,16 %	–	–	–	–
30 »	49,11	39,26	–	–	–	–
45 »	61,49	–	–	–	–	–
1 h.......	77,35	40,98	2,03 %	1,49 %	–	–
1 h 30 mn..	82,74	–	–	–	–	–
2 ».......	83,31	44,23	–	–	–	–
3 ».......	–	46,49	3,92	2,95	–	–
4 ».......	93,10	47,20	–	–	–	–
5 ».......	–	49,55	4,50	3,40	–	–
7 ».......	94,07	52,02	4,10	3,62	–	–
9 ».......	95,83	–	–	–	–	–
11 ».......	–	54	4,98	4,10	–	–
15 ».......	–	55,01	6,03	4,79	Louche	Rien

Le cyclohexène donne les meilleurs résultats, le terpinolène est un donneur moyen, les phellandrènes de médiocres réducteurs. Les terpènes

TABLEAU II.

Avec solvant : 25 ml *de* THF.

Cinnamate de	D^tE^{on}.	1 h.	3 h.	5 h.	7 h.	9 h.	11 h.	13 h.	15 h.	20 h.	24 h.
Cyclohexène :											
Éthyle............	–	0	14	48	54	56	–	–	62	–	63
Butyle............	–	–	–	0	29	34	–	–	48	–	60
Benzyle............	0 %	28	53	72	84	89	–	–	94	–	100
Terpinolène :											
Éthyle............	–	–	8	17	18	28	–	46	77	–	100
Butyle............	–	–	–	0	12	20	30	61	91	–	100
Benzyle............	–	11	18	19	19	28	–	–	–	–	27
***l*-α-phellandrène :**											
Éthyle............	–	5	12	16	17	19	23	–	29	–	29
Butyle............	–	–	0	11	12	14	–	25	39	–	39,5
Benzyle............	–	1	10	12	14	17	–	–	23	–	25
***d*-β-phellandrène :**											
Éthyle............	–	–	–	–	6	–	10	–	28	–	29
Butyle............	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0
Benzyle............	–	0	17	21	23	–	–	–	33	–	34
***l*-α-pinène :**											
Éthyle............	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0
Butyle............	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0
Benzyle............	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0	18
***l*-β-pinène :**											
Éthyle............	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0
Butyle............	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0
Benzyle............	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0	22

bicycliques, α et β-pinènes ne donnent aucun transfert; ceci est en accord avec les observations faites sur la disproportion des terpènes ([5]). Pour les terpènes monocycliques, le squelette carboné est respecté. La rupture du lien ponté des pinènes se fait difficilement. Un des principaux facteurs de la réactivité du donneur serait le gain en énergie de résonance ΔE_R accompagnant l'aromatisation.

Il doit s'ajouter à ce phénomène l'influence de l'encombrement stérique ainsi que nous l'avions constatée dans une Note précédente ([1]).

Dans une troisième partie nous avons étudié des accepteurs du type esters β-éthyléniques : cinnamates d'éthyle, de butyle, de benzyle, les donneurs étant le cyclohexène et les terpènes cités ci-dessus, afin d'étudier l'influence structurale du radical ester. On opère sur 4/100 de molécule de donneur, 1/100 de molécule d'accepteur et 100 mg de charbon palladié à 5 %. Les pourcentages de cinnamates non hydrogénés ont été dosés par spectrographie ultraviolette.

Les résultats sont consignés dans les tableaux I et II.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

([1]) A. Gaiffe et A. Plotiau, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 164.
([2]) Vavon, *Manipulations de Chimie organique*, 1946.
([3]) H. Wieland, *Ber.*, 45, 1912, p. 488.
([4]) Fieser et Fieser, *Introduction to Organic Chemistry*, p. 108.
([5]) Pallaud, *Chimie analytique*, 46, n° 4, 1964, p. 171.

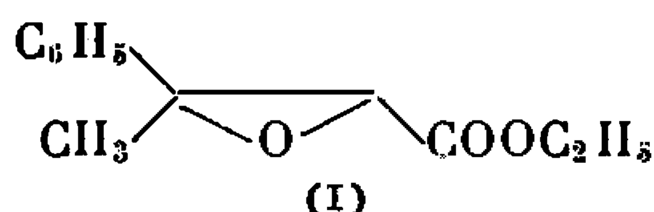
(Laboratoire de Chimie organique appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stéréochimie de la réaction de Darzens*. Note (*) de Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, Mlle **Christiane Gibert** et M. **Bernard Danrée**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

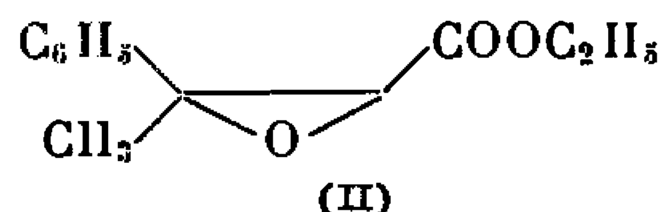
La configuration des époxyesters et des époxynitriles stéréoisomères obtenus lors de la réaction de l'acétophénone avec le chloracétate d'éthyle ou le chloracétonitrile est déterminée par Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.). Selon le solvant dans lequel la réaction a lieu, on obtient une proportion différente de chacun d'eux.

La réaction de Darzens avec le benzaldéhyde et les esters α-chlorés [(1), (2)] ou le N-diéthylchloracétamide (3) ou encore avec l'acétophénone et le chloracétate d'éthyle (4) conduit à un mélange de stéréoisomères. Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence du milieu sur la proportion de chacun d'eux lors de la condensation de l'acétophénone d'une part avec le chloracétate d'éthyle, d'autre part avec le chloracétonitrile.

House (1) a séparé les deux phényl-3 méthyl-3 glycidates d'éthyle (I) et (II) stéréoisomères par distillation fractionnée et leur a assigné leur configuration par voie chimique et spectrophotométrie infrarouge.



(I)



(II)

Nous avons confirmé les assignations de House par R.M.N.

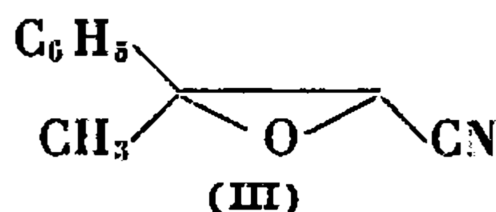
Les déplacements chimiques des protons des deux esters sont portés dans le tableau I. Si dans CCl_4 on ne note pas de différence pour les méthyles portés par l'époxyde pour (I) et (II), dans le benzène le méthyle *cis* de la fonction ester résonne à champ plus bas que s'il en est *trans*, résultats analogues à ceux que nous avons obtenus avec des méthyl-2 cyclopropanecarboxylates d'éthyle (4). La séparation des signaux est suffisante pour permettre un dosage de chaque isomère dans leur mélange.

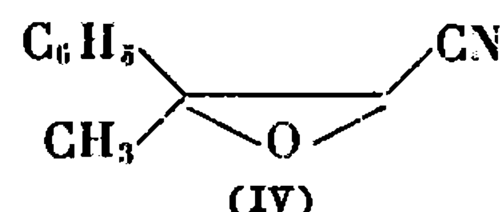
Les protons des méthylènes et des méthyles de l'ester résonnent à champ plus fort s'ils sont *cis* du phényle que s'ils en sont *trans*. Il en est de même pour les protons époxydiques : ces résultats sont en accord avec les données de la littérature en série époxydique [(2), (5)] ou cyclopropanique (6).

Nous avons réalisé la synthèse univoque du phényl-3 méthyl-3 glycidate de méthyle *trans* par époxydation du *trans*-β-méthylcinnamate de méthyle par l'acide paranitroperbenzoïque dans le chloroforme, technique préconisée également par Valente (2) pour les méthyl-2 phényl-3 glycidates d'éthyle. Son spectre R.M.N. correspond bien à celui de l'ester (I).

Les nitriles stéréoisomères (III) et (IV), obtenus lors de la réaction de Darzens à partir de l'acétophénone et du chloracétonitrile, ont été partiellement séparés par distillation à la bande tournante : la première fraction $É_{0,1}$ 58° consiste en du nitrile (III) contenant 20 % de (IV), et la seconde

$\acute{E}_{0,1}$ 64° est un mélange de 60 % de (III) et 40 % de (IV). Leurs spectres R.M.N. sont portés dans le tableau I.





Ici encore, tout comme dans le cas des cyclopropanes ([4]), le méthyle *cis* du C≡N résonne à champ plus bas que s'il en est *trans*, tandis que le proton époxydique subit un déplacement diamagnétique dû à l'anisotropie du phényle s'il en est *cis*, tout comme les esters glycidiques (I) et (II).

Tableau I.

	τ (CH_3).		τ (H).		τ (ester). CH_2.		τ (ester). CH_3.	
	CCl_4.	C_6H_6.	CCl_4.	C_6H_6.	CCl_4.	C_6H_6.	CCl_4.	C_6H_6.
C_6H_5, CH_3 >—O—< $COOCH_3$ ...	8,30	8,37	6,74	6,70	–	–	6,2	6,65
(I)	8,30	8,34	6,73	6,70	5,78	6,01	8,7	9,18
					q (J = 7)		*t* (J = 7)	
(II)	8,30	8,63	6,54	6,56	6,20	6,33	9,14	9,39
					q (J = 7)		*t* (J = 7)	
(III)	8,08	8,50	6,78	7,53	–	–	–	–
(IV)	8,26	8,90	6,55	7,38	–	–	–	–

Influence du milieu sur les proportions de stéréoisomères. — Dans le tableau II sont portés les rendements globaux et les proportions de (I) lors de la réaction acétophénone-chloracétate d'éthyle; dans le tableau III, les rendements globaux et les proportions de (III) lors de la réaction acétophénone-chloracétonitrile.

Tableau II.

Solvant.	Base.	Temps de réaction.	Rdt (%).	% (I).
Hexane	HNa	18 h	50	53
Benzène	HNa	8 h	25	50
	NH_2Na	8 h	40	50
		1 h 30 mn	30	51
	t.BuOK	8 h	57	48
H. M. P. T.	HNa	1 h 30 mn	70	59

La réaction avec le chloracétate d'étyle dans le tertiobutanol donne des résultats stéréochimiques variables : celle-ci se complique, comme l'a signalé Valente ([2]) d'une transestérification (on note dans le spectre R.M.N. du produit de la réaction les signaux correspondant à COOBu-*t*.).

D'autre part, dans le tertiobutanol et l'hexamétapol, le tertiobutylate de potassium attaque la fonction ester et conduit partiellement au glycidate

de potassium. La vitesse de réaction des deux isomères est différente : si l'on traite un mélange de stéréoisomères contenant 55 % de (I) par un demi-équivalent de *t*.BuOK dans l'un ou l'autre solvant, on isole du sel de potassium qui précipite et le mélange d'esters résiduel renferme une proportion plus faible de (I) que primitivement (42 à 44 %). (I) réagit donc plus vite que (II) et ces phénomènes perturbent les proportions relatives de chacun des isomères.

TABLEAU III.

Solvant.	Base	Temps de réaction.	Rdt (%).	% (III).
Benzène	NH_2Na	1 h 30 mn	5	68
t.BuOH	*t*.BuOK	»	50	64
	t.BuONa	»	60	63
H. M. P. T.-*t*.BuOH	*t*.BuOK	»	73	55
H. M. P. T	HNa	»	62	45

Sans entrer dans les détails de mécanismes qui feront l'objet d'un article plus détaillé, on peut toutefois noter :

— qu'en milieu non dissociant et quelle que soit la base utilisée, les esters (I) et (II) sont formés en quantités égales tandis que le nitrile (III) est en proportion supérieure au nitrile (IV);

— qu'en milieu aprotique dissociant, l'ester (I) prédomine et les nitriles se forment en quantités sensiblement égales.

Il est admis que la réaction de Darzens se fait en deux étapes [7] :

— formation de l'halohydrine;

— cyclisation de l'halohydrine en époxyde.

La quantité de chaque stéréoisomère selon le milieu réactionnel peut s'expliquer en considérant, ainsi que l'a déjà suggéré Tung [3], que le premier stade est celui qui influe sur leurs proportions relatives tandis que la cyclisation, étape rapide, ne modifie pas la stéréochimie des halohydrines intermédiaires.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(1) H. O. HOUSE, J. W. BLAKER et D. A. MADDEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6386; H. O. HOUSE et J. W. BLAKER, *Ibid.*, 80, 1958, p. 6389.

(2) V. R. VALENTE et J. L. WOLFHAGEN, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2509 et références qui y sont citées.

(3) C. C. TUNG, A. J. SPEZIALE et H. W. FRAZIER, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1514.

(4) J. SEYDEN-PENNE, T. STRZALKO et M. PLAT, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3611.

(5) K. L. WILLIAMSON, C. A. LANFORD et C. R. NICHOLSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 762; G. ALLEN, D. J. BLEARS et K. H. WEBB, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 810.

(6) G. L. KRUEGER, F. KAPLAN, M. ORCHIN et W. H. FAUL, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3979; A. P. GRAY et H. KRAUS, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 399.

(7) M. BALLESTER, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 283.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, C. N. R. S., 21, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.*)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 14 février 1966.)

Note présentée le 7 février 1966, de M. *Clément Courty*, Diffusion des électrolytes partiellement dissociés et conséquence :

Page 519, 5e ligne, dans la formule, *au lieu de* $n(M + M')$, *lire* $n(M + M')^{\nu}$.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude microcalorimétrique de l'évolution vers la phase thermodynamiquement stable dans le système* $Al_2O_3-CaO-H_2O$. Note (*) de Mlle MICHÈLE DE TOURNADRE, présentée par M. Georges Champetier.

L'aluminate monocalcique hydraté placé en tube scellé, évolue spontanément à 50°C, en se transformant en aluminate tricalcique cubique.

L'étude microcalorimétrique a permis la détermination directe de l'énergie absorbée par cette réaction, et la mise en évidence de phases successives dans cette transformation.

De nombreux travaux récents ont mis l'accent sur les phases métastables du système Al_2O_3, CaO, H_2O, notamment pour les aluminates monocalcique et bicalcique. L'expérience montre que l'un et l'autre évoluent vers la phase stable du diagramme, c'est-à-dire vers l'aluminate tricalcique hydraté Al_2O_3, $3CaO$, $6H_2O$. Nous avons cherché à caractériser cette évolution par l'étude des phénomènes thermiques qui lui correspondent dans le cas de la transformation de l'aluminate monocalcique en aluminate tricalcique.

Cette réaction dont la vitesse est lente à température ambiante est accélérée par chauffage.

L'utilisation d'un microcalorimètre avec programmation de température, aurait nécessité toutefois des corrections thermodynamiques pour le calcul de la variation d'énergie correspondant à la transformation.

Il nous a paru plus avantageux d'effectuer des mesures isothermes en nous plaçant dans des conditions expérimentales telles que l'enregistrement total de la réaction soit néanmoins possible.

Produit employé. — L'aluminate monocalcique étudié a été préparé à basse température, selon une méthode déjà décrite [1]. L'analyse a donné la composition Al_2O_3, CaO, $10H_2O$ pour le produit obtenu, dont la pureté a été étudiée par radiocristallographie.

Méthode utilisée. — Les mesures microcalorimétriques ont été effectuées à l'aide d'un microcalorimètre E. Calvet [2], qui permet l'enregistrement des débits thermiques en fonction du temps. La température de l'expérience a été fixée à 50°C. L'aluminate monocalcique en poudre était placé dans un tube scellé où il se trouvait en équilibre avec sa tension de vapeur.

Ce tube, porté à 50°C, était introduit dans la cellule témoin de l'appareil contenant de l'huile de paraffine à la même température.

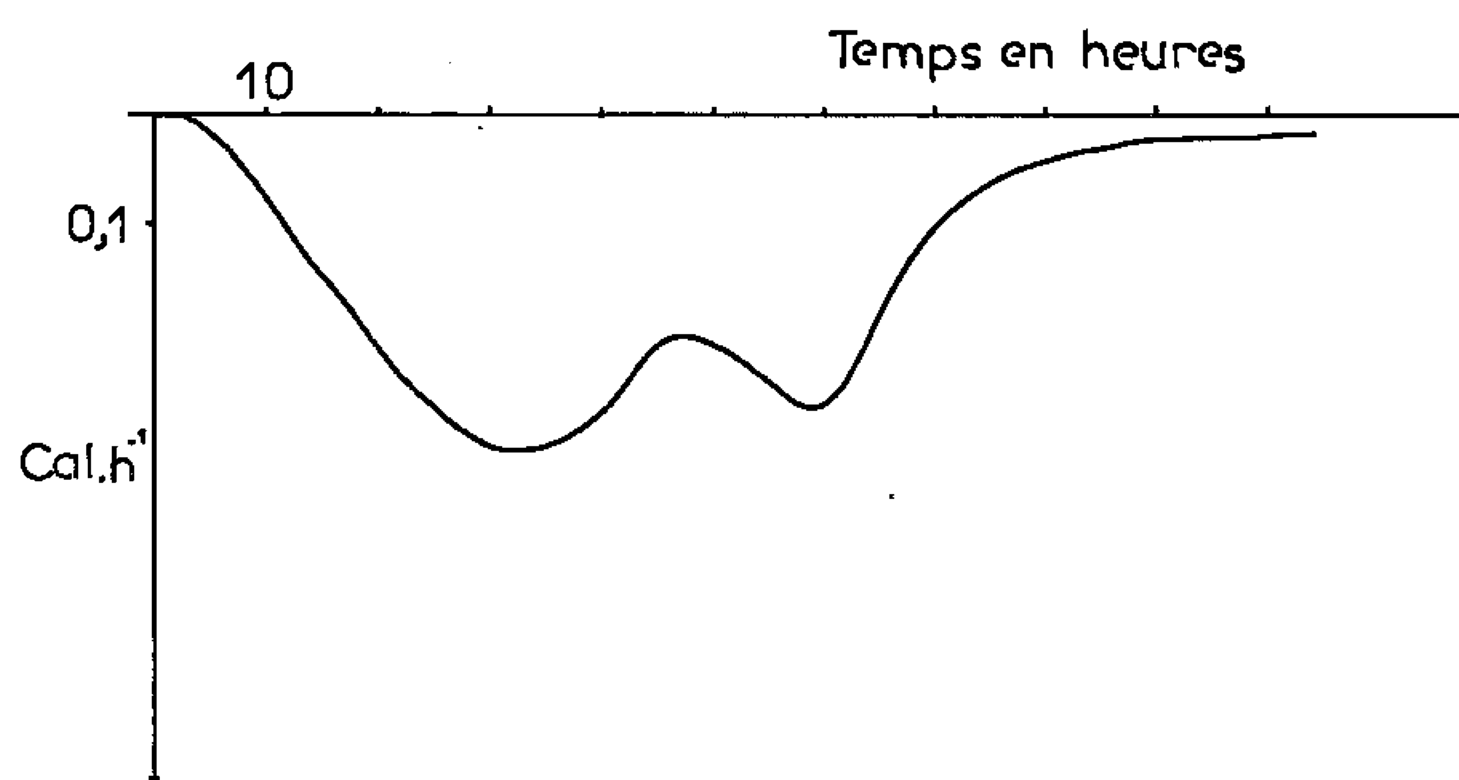
On compensait rapidement, par effet Peltier sur la pile de mesure, les perturbations thermiques résultant de l'introduction du tube.

Cela nous a permis de commencer les enregistrements 30 mn après l'introduction de l'aluminate dans le microcalorimètre. L'intégration des thermogrammes permet le calcul de la chaleur absorbée pendant l'expérience.

Résultats obtenus. — Nous nous étions placée dans des conditions expérimentales telles que la transformation était totale au bout de 4 à 5 jours.

Les courbes microcalorimétriques montrent que la réaction n'est pas immédiate et qu'elle comporte plusieurs phases successives d'endothermicités différentes.

On observe, en effet, la présence de deux minimums successifs séparés par une vingtaine d'heures.



L'identification des produits formés a été faite par examen de leur diagramme de rayons X ([3]).

Pour suivre l'évolution de la réaction, des essais ont été stoppés aux moments correspondant aux points caractéristiques de la courbe microcalorimétrique et les mesures radiocristallographiques effectuées immédiatement. On n'observe aucun changement dans les raies du diagramme de l'aluminate monocalcique, en cours de transformation, jusqu'au premier minimum. L'évolution mise en évidence sur le thermogramme serait liée à une variation interne de l'état d'hydratation. Les auteurs qui ont étudié le mode de liaison de l'eau de cet aluminate [([4]) à ([7])] ont établi en effet qu'il conserve la même structure lorsqu'il y a départ des trois premières molécules d'eau qui seraient faiblement liées.

Lorsque la réaction est plus avancée, après le premier effet endothermique, il intervient une transformation cristalline, apparition sur le diagramme de rayons X, de raies correspondant à l'aluminate bicalcique Al_2O_3, $2CaO$, $8H_2O$, à l'aluminate tricalcique Al_2O_3, $3CaO$, $6H_2O$ et à l'alumine (gibbsite) ainsi qu'une raie aux environs de 7,7 Å qui pourrait

être attribuée au composé Al_2O_3, $2CaO$, $5H_2O$ que certains auteurs ont mis en évidence [(8), (9)].

Au fur et à mesure de la réaction, l'intensité des raies indique une variation des proportions relatives des produits formés. Après le deuxième minimum, la phase prédominante est l'aluminate tricalcique cubique qui subsiste seule, avec la gibbsite, lorsque le phénomène endothermique est terminé.

Interprétation des résultats obtenus. — L'équation globale de la réaction peut s'écrire :



$$3(Al_2O_3, CaO, 10H_2O) \rightarrow Al_2O_3, 3CaO, 6H_2O + 2(Al_2O_3, 3H_2O) + 18H_2O$$

sans faire d'hypothèse sur la nature des stades intermédiaires de la réaction, dont nos résultats ont montré l'existence.

En rapportant la chaleur absorbée pendant l'expérience à l'aluminate monocalcique on trouve; 21,5 cal/g, soit 7,27 kcal/mole de Al_2O_3, CaO, $10H_2O$ mise en jeu.

On remarquera que l'équation de la réaction implique la mise en liberté d'une grande quantité d'eau. Quel que soit le stade d'évolution auquel le produit a été examiné, cette eau n'apparaît pas librement.

Il semble pourtant qu'elle joue un rôle dans la transformation. On a refait, en effet, le même type d'expérience en prenant comme produit de départ un aluminate monocalcique desséché au préalable jusqu'à contenir une quantité d'eau un peu inférieure à $8H_2O$ par molécule.

On avait vérifié à l'aide de rayons X que cette déshydratation partielle n'avait pas apporté de changement dans la structure de l'aluminate monocalcique utilisé. L'étude microcalorimétrique montre que, dans ces conditions, l'évolution vers l'aluminate Al_2O_3, $3CaO$, $6H_2O$ est fortement inhibée. Il ne se produit aucun phénomène décelable au microcalorimètre. Un essai laissé trois semaines à 50°C a donné un diagramme de rayons X inchangé.

Il semble donc que la présence d'eau mise en liberté par la déshydratation partielle de l'aluminate Al_2O_3, CaO, $10H_2O$ pendant la première partie de la courbe calorimétrique soit nécessaire aux phases suivantes où interviennent des transformations cristallines.

Conclusion. — Cette étude a permis une détermination directe de l'énergie mise en jeu par la transformation de l'aluminate monocalcique en aluminate tricalcique, qui se produit spontanément à 50°C.

Les thermogrammes mettent en évidence un phénomène endothermique comportant plusieurs phases successives.

Des essais complémentaires ont établi que l'aluminate bicalcique constituerait un stade intermédiaire de l'évolution.

L'ensemble de ces faits confirme bien l'importance de la concentration de l'eau sur la transformation des aluminates hexagonaux en aluminate cubique, lors de l'hydratation des pâtes de liants alumineux.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

([1]) P. LONGUET, 3e *Symposium International sur la Chimie du Ciment*, Londres, 1952, p. 328.

([2]) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Masson, 1956.

([3]) Les examens roentgénographiques ont été réalisés au laboratoire du Professeur Cabané (Sciences, Marseille-Saint-Jérôme).

([4]) E. CARLSON, *J. R. N. B. S.*, 59, n° 2, 1957, p. 107.

([5]) F. LAVANANT et P. BARRET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1122.

([6]) BUTTLER, *Thèse*, Aberdeen, 1958.

([7]) S. J. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, n° 4, 1959, p. 184.

([8]) L. LAVANANT, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.

([9]) M. H. RORERTS, *J. Appl. Chem.*, 7, 1957, p. 543.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes d'ionisation de quelques amines aromatiques et des acides acétique et benzoïque dans les solvants mixtes eau-éthoxy-2 éthanol et eau-tétrahydrofuranne.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La variation des pK relatifs en fonction de 1/D ne suit pas l'équation de Wynne-Jones. On évalue le terme de basicité du solvant ($\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$) de Woodhead, Paabo, Robinson et Bates, $\Delta G^{él}$ étant calculé avec une constante diélectrique variant linéairement autour des ions entre 1,5 et 4 Å. On montre que ce terme de basicité n'est pas constant.

Les pK à 25° ont été déterminés comme précédemment ([1]); on s'est limité aux solvants de constantes diélectriques D élevées dans lesquels on peut admettre qu'il n'y a pas formation de paires d'ions. Les D ont été obtenues à l'aide de l'appareil DKO 3 de W. T. W.

	Éthoxy-2 éthanol.				Tétrahydrofuranne.			
% vol.	20.	30.	40.	50.	20.	30.	40.	50.
$D^{25°}$	68,37.	62,69.	56,63.	49,83.	65,70.	58,83.	50,82.	42,58.
Aniline	4,33	4,18	4,00	3,82	4,30	4,06	3,75	3,52
Diméthylaniline	4,80	4,58	4,28	4,00	4,68	4,22	3,75	3,36
Diéthylaniline	6,14	5,86	5,52	5,18	–	–	–	–
Diisopropylaniline	7,68	7,38	7,04	6,58	7,55	7,04	6,49	6,03
p-bromaniline	3,51	3,31	3,06	2,79	3,30	2,96	2,59	2,30
p-bromodiméthylaniline	3,64	3,34	3,07	2,72	3,44	2,86	2,33	1,84
p-bromodiéthylaniline	5,06	4,64	4,25	3,91	4,86	4,17	3,46	3,00
p-bromodiisopropylaniline	–	–	–	–	6,46	5,84	5,14	4,70
Acide acétique	4,93	5,09	5,29	5,42	5,14	5,39	5,70	6,08
» benzoïque	4,49	4,78	5,07	5,34	4,87	5,33	5,78	6,23

Si l'on détermine pour chaque composé et pour chacune des deux familles de solvants par la méthode des moindres carrés la droite représentant le mieux pK en fonction de 1/D et passant par le point correspondant à l'eau pure, de coordonnée $1/D_w$, pK^w, on constate que $|pK^{exp} - pK^{calc}|$ peut atteindre la valeur maximale de 0,24 pour les solvants eau-éthoxy-2 éthanol et 0,38 pour les mélanges eau-tétrahydrofuranne. De même, en cherchant à représenter au mieux les résultats par une parabole d'axe parallèle à l'axe des ordonnées et passant par le point $1/D_w$, pK^w, on obtient 0,06 et 0,09, valeurs encore supérieures aux erreurs expérimentales. Cependant, les pK correspondants à 0, 10, 20 et 30 % de solvant organique sont sensiblement représentés par une fonction linéaire de 1/D.

Pour les amines étudiées $|\Delta pK|/\Delta(1/D)$ calculé avec 0 et 20 % de solvant organique augmente lorsqu'on passe des amines primaires aux tertiaires correspondantes, la grandeur des substituants n'ayant pas une influence notable. Comme nous l'avons déjà observé ([1]), l'effet de solvant est plus élevé pour la *p*-bromaniline que pour l'aniline, pour les *p*-bromodialkyl-

anilines que pour les anilines tertiaires non bromées, pour l'acide benzoïque que pour l'acide acétique.

L'équation de Wynne-Jones ([2]) qui est une application de l'équation de Born au pK relatif (pK_{rel}) ne rend pas compte des variations expérimentales du pK_{rel} des amines étudiées en fonction de D; on a, par exemple, pour l'éthoxy-2 éthanol à 50 vol %, en prenant l'aniline ($pK^{w} = 4,60$, $r' = 3,2$ Å) comme corps de référence :

	pK^{w}.	r (Å).	$\frac{1}{r'} - \frac{1}{r}$.	ΔpK_{rel}^{calc}.	ΔpK_{rel}^{exp}.	r^{calc}.
Diméthylaniline	5,15	3,5	0,0268	0,02	—0,37	1,38
Diéthylaniline	6,56	4,2	0,0744	0,07	—0,60	1,02
Diisopropylaniline	8,14	4,5	0,0903	0,08	—0,78	0,84
p-bromaniline	3,86	4	0,0625	0,06	—0,29	1,57
p-bromodiméthylaniline	4,24	4,4	0,085	0,08	—0,74	0,88
p-bromodiéthylaniline	5,81	5,2	0,120	0,11	—1,12	0,64

Les difficultés rencontrées par la théorie de Wynne-Jones sont d'autant plus surprenantes que la considération des pK_{rel} apportait des avantages par rapport à l'équation de Born, bien qu'en dérivant : compensation partielle de divers effets (effets internes, effets de solvatation), élimination de l'effet de solvant sur le proton et notamment de la partie non électrostatique du travail de transfert du proton qui n'est pas prise en considération dans l'équation de Born. Toutefois, on ne tient pas compte des effets d'électrostriction et d'orientation autour des ions, effets qui conduisent à l'existence d'une constante diélectrique locale très différente de la constante macroscopique.

En supposant une variation linéaire de D autour des ions entre 1,5 Å ($D = D_{saturation} = 5$) et 4 Å ($D = D_{macrosc.}$), Robinson, Bates et coll. [([3]), ([4])] ont calculé les variations d'énergie libre d'origine électrostatique $\Delta G^{él}$ lors de l'ionisation à 25° de NH_4^+, $(HO-CH_2)_3C-NH_3^+$ et $PO_4H_2^-$ dans l'eau et dans le méthanol à 50 % en poids (SH) et pour le transfert de l'acide chlorhydrique de l'eau à SH. Ils ont montré que $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ était sensiblement constant (— 2,04, — 1,93, — 2,57 et — 1,37 kJ.mol^{-1} respectivement) et pouvait être expliqué par l'effet de basicité du solvant. Pour les mêmes solvants, nous avons calculé $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ en kJ.mol^{-1} (avec $D_{w} = 78,54$ et $r_{H^+} = 2,8$ Å, valeur adoptée par ces auteurs) en utilisant des pK de la littérature pour les solvants eau-méthanol à 25° après les avoir exprimés dans l'échelle des molalités; les pK pour 50 % sont obtenus par interpolation en fonction de 1/D en employant les D de Albright et Gosting ([5]).

Les valeurs obtenues pour $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ s'écartent beaucoup de — 2 kJ.mol^{-1}, valeur moyenne obtenue par Robinson, Bates et coll.; bien que les rayons utilisés soient approximatifs, ce qui introduit une erreur sur $\Delta G^{él}$, on ne peut considérer le terme $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ comme constant : il est fonction croissante de ΔpK pour les amines aromatiques

	r (Å).	$\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$.		r (Å).	$\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$
Acides :					
formique ([6])	1,8	—0,45	Aminométhane ([12])	1,8	—2,35
propionique ([6])	2,8	3,14	Aminoéthane ([12])	2,5	—4,06
butyrique ([6])	3,4	3,95	Amino-1 propane ([12])	3,1	—4,58
trichloracétique ([7])	2,9	3,21	Amino-2 propane ([12])	2,8	—3,19
salicylique ([7])	3,5	3,04	Amino-1 butane ([12])	3,8	—4,67
thioacétique ([8])	2,6	0,74	Amino-1 méthyl-2 propane ([12])	3,1	—4,41
benzènearsonique ([8])	4,1	2,97	Aniline ([6])	3,2	—2,82
benzèneborique ([8])	3,9	1,27	Méthylaniline ([6])	3,5	—3,99
benzènephosphonique ([8])	4,1	4,00	Diméthylaniline ([6])	3,5	—4,81
benzènephosphineux ([8])	4,2	1,74	*o*-chloraniline ([13])	3,8	—4,41
p-nitrophénol ([9])	3,9	0,93	*m*-nitraniline-([13])	5	—5,40
Dinitro-2.5 phénol ([8])	4,3	0,56	Valine ([14])		
Dinitro-2.6 phénol ([10])	4,2	0,77	groupe NH_3^+	3,4	—2,81
Acétylacétone ([11])	3,8	0,28	» COOH	3,4	4,07

et les composés acides à l'exception notamment des acides formique et thioacétique. Les aminoacides permettent de calculer de deux façons avec le même composé le terme de basicité du solvant. Pour obtenir la même valeur il faut, en admettant que $\Delta G^{él} = 0$ pour le transfert de l'ion amphotère : $\Delta G_{BH^+} + \Delta G_{A^-} = \Delta G^{exp}_{bas} - \Delta G^{exp}_{ac}$, ce qui conduit, en général, à $\Delta G_{BH^+} + \Delta G_{A^-} < 0$ comme pour la valine, de sorte que les deux évaluations ne peuvent pas s'égaler quels que soient les rayons attribués à l'anion et au cation.

Nous avons calculé de même, avec $r_{H^+} = 1,7$ Å et $D_w = 78,54$, à l'aide de nos valeurs de pK obtenues dans l'éthoxy-2 éthanol à 50 % et dans le THF à 50 %, $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ (kJ.mol^{-1}) : 1° en évaluant le terme $\Delta G^{él}$ pour chaque ion de rayon r par l'équation de Born ([1]), sans variation de D; 2° en admettant autour des ions une variation linéaire de D entre 1,5 et 4 Å :

		Éthoxy-2 éthanol à 50 %. ($\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$).		THF à 50 %. ($\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$).	
	r (Å).	1.	2.	1.	2.
Acide acétique	2,2	— 1,55	— 4,27	— 0,26	— 3,99
» benzoïque	3,7	2,13	0,09	5,17	2,39
Aniline	3,2	— 5,85	— 7,84	— 8,22	—10,91
Diméthylaniline	3,5	— 8,10	—10,12	—12,47	—15,22
Diéthylaniline	4,2	— 9,66	—11,70	—	—
Diisopropylaniline	4,5	—10,77	—12,80	—14,77	—17,54
p-bromaniline	4	— 7,83	— 9,87	—11,43	—14,20
p-bromodiméthylaniline	4,4	—10,51	—12,55	—16,39	—19,16
p-bromodiéthylaniline	5,2	—12,86	—14,90	—18,99	—21,76

Dans un solvant donné, les valeurs de $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ varient donc beaucoup d'un composé à l'autre. L'introduction de la variation linéaire de la constante diélectrique autour des ions entre 1,5 et 4 Å ne réduit pas la dispersion des valeurs. Ainsi, la différence $\Delta G^{exp} - \Delta G^{él}$ qu'on ne peut pas

expliquer par la théorie électrostatique, ne peut être attribuée au seul effet de basicité du solvant.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 105.
(2) W. F. K. Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, A, 140, 1933, p. 440-451.
(3) M. Woodhead, M. Paabo, R. A. Robinson et R. G. Bates, *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 69 A, 1965, p. 263-270.
(4) M. Paabo, R. G. Bates et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 247-251.
(5) P. S. Albright et L. J. Gosting, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1061-1063.
(6) A. L. Bacarella, E. Grunwald, H. P. Marshall et E. L. Purlee, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 747-762.
(7) I. D. Tabagua, *Russian J. Phys. Chem.*, 37, 1963, p. 828-830.
(8) J. Juillard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3069-3071.
(9) C. L. de Ligny, H. Loriaux et A. Ruiter, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 1961, p. 725-739.
(10) G. Kortüm et K.-W. Koch, *Ber. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 677-683.
(11) Ph. S. Gentile et M. Cefola, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1447-1450.
(12) C. L. de Ligny, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 731-736.
(13) E. E. Sager, R. A. Robinson et R. G. Bates, *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 68 A, 1964, p. 305-312.
(14) S. Pelletier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 962.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 8, rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'une haute pression de confinement sur certains équilibres osmotiques.* Note (*) de MM. **René Charmasson, Roger Mérigoux** et **Robert Catella**, présentée par M. René Lucas.

Dans une cellule pouvant contenir des liquides sous pression hydrostatique de 500 bars, des équilibres osmotiques ont été réalisés et un osmomètre a transmis à l'extérieur de la cellule la mesure de la pression osmotique. La haute pression de confinement modifie considérablement la pression osmotique d'équilibre.

Nous avons construit un appareillage permettant d'étudier l'équilibre osmotique sous haute pression p de confinement : dans une cellule en acier de grande capacité intérieure, pouvant contenir des liquides sous une pression hydrostatique de 500 bars, nous avons placé un osmomètre spécialement conçu ([1]), capable de transmettre à l'extérieur le résultat de la mesure de la pression osmotique ϖ qui s'établit, grâce à une membrane semi-perméable, entre un solvant pur A et une solution A + B d'un soluté B dans le solvant A.

L'osmomètre placé à l'intérieur de la cellule peut fonctionner dans un domaine étendu de pression osmotique, domaine allant de quelques millibars, pour les faibles concentrations en soluté jusqu'à plusieurs bars pour les très fortes concentrations.

La comparaison des mesures de pression osmotique pour un même échantillon de soluté, un même solvant et une même membrane permet de constater l'effet de la haute pression de confinement sur l'équilibre osmotique.

Nous n'avons d'abord constaté aucun effet discernable dans le cas des faibles concentrations et des faibles pressions osmotiques. Nos mesures ont alors porté sur les fortes pressions osmotiques, domaine où l'équilibre osmotique est fortement influencé par la nature de la membrane semi-perméable; influence que nous avons d'abord étudiée sous pression ordinaire.

Nous avons ensuite utilisé la cellule haute pression pour étudier les équilibres suivants :

1° *eau — solutions de polyoxyéthylèneglycols dans l'eau* (masse molaire des P. O. E. G. : 20 000) : L'influence de la haute pression p n'est visible que pour les concentrations supérieures à 60 g/l.

Exemples correspondant à une concentration de 80 g/l :

$$\left.\begin{array}{ll} p = 1 \text{ bar}, & \varpi = 590 \text{ mb} \\ p = 500 \text{ bars}, & \varpi = 473 \text{ mb} \end{array}\right\} \text{(abaissement de } \varpi \text{ de 20 \%)}$$

autre membrane :

$$\left.\begin{array}{ll} p = 1 \text{ bar}, & \varpi = 575 \text{ mb} \\ p = 500 \text{ bars}, & \varpi = 417 \text{ mb} \end{array}\right\} \text{(abaissement de } \varpi \text{ de 27,5 \%)}$$

autre membrane :

$$\left.\begin{array}{ll} p = 1 \text{ bar}, & \varpi = 695 \text{ mb} \\ p = 500 \text{ bars}, & \varpi = 489 \text{ mb} \end{array}\right\} \text{(abaissement de } \varpi \text{ de } 27,5 \%)$$

L'abaissement de la pression osmotique est indiqué pour des solutions ayant un rapport donné masse soluté/masse solvant, rapport qui demeure constant lorsque la pression de confinement passe de 1 à 500 bars, alors que la densité particulaire du soluté (nombre de particules dans un volume unité) se trouve modifiée et augmentée dans le cas présent de 2,5 %.

2° *pentane — solutions de polyisobutylènes dans le pentane* (masse molaire des P. I. B. : 2 500) : Nous avons effectué cette étude sur l'indication de D. Patterson qui prévoit une augmentation de ϖ du simple au double lorsque p passe de 1 à 500 bars (étude théorique non encore publiée).

Actuellement, les résultats de nos mesures font apparaître entre 1 et 500 bars une augmentation de ϖ de l'ordre de 30 à 40 %.

Exemple (concentration de 6 g/l) :

	ϖ.
Pression p initiale de 513 bars...........	457 mb
» p ramenée à 1 bar..............	293 »
» p » à 513 bars...........	424 »

Il semble peu probable que de tels effets soient dus à des associations ou à des dissociations réversibles des molécules du soluté. Il est plus normal de penser que la haute pression p, par son action sur les compressibilités, les coefficients de diffusion et les liaisons intermoléculaires, intervient directement dans l'équilibre osmotique (²).

(*) Séance du 26 septembre 1966.

(¹) *J. chim. Phys.*, 60, n° 10, 1963, p. 1154.

(²) A. Brin, R. Mérigoux et R. Charmasson, *J. Chim. Phys.*, 62, nos 7-8, 1965, p. 747.

(*Faculté des Sciences, place Vicior-Hugo,* 13-*Marseille,* 3e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le comportement des acides non chargés dans les milieux eau-méthanol.* Note (*) de M. **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'augmentation de pK des acides AH peut être déduite des variations d'activité des deux solvants constituant le solvant mixte en dehors de toute considération de constante diélectrique. Seule, l'acidité de l'hexanitrodiphénylamine passe par un maximum vers 60 % de solvant organique.

Nous avons montré précédemment [1] que le comportement des acides chargés positivement BH^+ dans les milieux hydroalcooliques pouvait s'interpréter simplement en tenant compte de deux phénomènes : la complexation par le solvant organique des molécules neutres (en relation avec l'augmentation de solubilité) et la diminution d'activité de l'eau. La réaction :



$$BH^+ + H_2O + p\text{-}ROH \rightleftharpoons B + H_3O^+ \quad \text{(solvaté)}$$

permet de voir que ces deux effets jouent en sens contraire lorsque la composition du solvant mixte varie et d'interpréter le minimum expérimental de $pK(BH^+)$. Nous avons entrepris l'étude systématique de quelques acides non chargés AH afin de voir si leur comportement pouvait être interprété au moyen des mêmes paramètres. Pour ceci, nous avons utilisé les valeurs de la littérature [(2), (3), (5), (6)] et effectué d'autres déterminations par diverses méthodes. Pour l'hexanitrodiphénylamine nous avons opéré spectrophotométriquement en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique et les valeurs obtenues montrent que l'acidité de ce composé passe par un maximum aux environs de 60 % en poids de méthanol :

% MeOH.......	0	16,4	29,5	43,2	58,2	74,6	87,7	93,9	100
pK............	2,66	2,59	2,26	1,98	1,75	1,99	2,33	2,76	4,21

Ce comportement est tout à fait exceptionnel pour un acide AH. Pour l'étude des acides plus faibles que celui-ci, nous avons opéré en deux temps : nous avons tout d'abord étudié une série de tampons choisis de manière à rendre possible le repérage dans tous les domaines de pH depuis l'eau jusqu'au méthanol. Ces tampons sont réalisés en solution aqueuse à la concentration 10^{-1} M et une dilution au $1/10^e$ par le mélange eau-alcool convenable permet de les obtenir à la concentration 10^{-2} M dans tous les mélanges à l'exception des tampons phosphate et carbonate qui précipitent au-delà de 75 % en solvant organique. Les pH correspondants sont déterminés à l'électrode de verre en utilisant une méthode déjà décrite [4]. Pour la plupart des réactifs utilisés cette mesure de pH constitue une mesure de pK (*voir* tableau I). Nous avons ensuite déterminé spectrophotométriquement le taux d'ionisation de quelques phénols

dans ces tampons et calculé les quantités : $pK' = pH - \log(|A^-|/|AH|)$ (tableau II) qui diffèrent du pK thermodynamique de la quantité : $\log[\gamma(A^-)/\gamma(AH)]$ qu'on peut estimer ([4]). Ces déterminations supposent une réponse linéaire de l'électrode de verre jusqu'en milieu alcalin. Nous avons pu nous assurer de son bon fonctionnement jusqu'aux pH de l'ordre de 9 en comparant nos résultats relatifs au paranitrophénol avec ceux déjà publiés ([5]). Pour les acides encore plus faibles, on détermine le pK_b par action de la soude, ce qui permet d'accéder au pK_a puisque le produit ionique est connu. Nous avons pu vérifier la concordance de cette méthode avec la précédente sur la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'acétone : l'écart ne dépasse pas 0,1 unité pK. Cette vérification ne peut pas être effectuée systématiquement car les acides se situant dans la zone de recoupement sont instables (dinitro-2.4 phénylhydrazones) ou présentent des particularités dans leur processus d'ionisation (trinitrobenzène, trinitroaniline).

TABLEAU I.

% MeOH	0	16,4	29,5	43,2	58,2	74,6	87,7	93,9	100
(1)	9,98	10,28	10,50	10,74	10,97	11,28	11,84	12,21	14,20
(2)	10,25	10,30	10,35	10,41	10,47	10,52	10,65	10,91	
(3)	4,75	4,97	5,18	5,45	5,80	6,27	7,04	7,58	9,72
(4)	3,45	3,77	4,02	4,37	4,71	5,15	5,91	6,44	
(5)	11,14	10,99	10,76	10,55	10,27	10,05	10,12	10,20	
(6)	9,90	9,80	9,63	9,40	9,20	9,00	9,11	9,22	
(7)	9,04	8,93	8,80	8,67	8,60	8,60	8,85		
(8)	7,30	7,10	6,86	6,50	6,15	5,91	6,01	6,13	
(9)	5,23	5,03	4,76	4,49	4,18	3,93	3,96	4,06	
(10)	10,13	10,70	11,10	11,43	11,77	12,08			
(11)	6,96	7,33	7,60	7,90	8,28	8,75			

pH de tampons AH 10^{-2} M, ANa 10^{-2} M avec A = phénate (1), borate (2), acétate (3), mandélate (4), carbonate (10), phosphate (11).

pH de tampons B 10^{-2} M, BHCl 10^{-2} M avec B = pipéridine (5), β-diéthylamino-éthanol (6), diéthanolamine (7), triméthylpyridine (8), pyridine (9).

TABLEAU II.

% MeOH	0	16,4	29,5	43,2	58,2	74,6	87,7	93,9
(1)	7,24	7,44	7,61	7,80	8,00	8,46	9,20	9,80
(2)	8,32	8,59	8,73	8,90	9,12	9,46	10,08	10,53
(3)	7,17	7,27	7,41	7,57	7,80	8,22	8,95	9,44
(4)	5,39	5,51	5,57	5,67	5,89	6,25	6,93	7,45
(5)	5,22	5,35	5,42	5,49	5,69	6,02	6,67	7,18
(6)	5,21	5,34	5,46	5,62	5,85	6,19	6,89	7,38
(7)	4,07	4,18	4,24	4,36	4,49	4,81	5,49	5,89

Ortho, méta et paranitrophénols (1), (2) et (3), dinitro-3.4, 2.5, 2.3 et 2.4 phénols (4), (5), (6) et (7).

Discussion. — La solubilisation des formes moléculaires AH par le solvant organique contribue à la diminution de leur acidité. Nous avons évalué l'importance de ce facteur en mesurant les solubilités de l'acide

benzoïque et du dinitro-2.5 phénol. L'augmentation de solubilité est tellement forte que l'augmentation de pK qui en découle est très supérieure à la variation expérimentale : ceci montre que les formes ionisées A^- se trouvent aussi stabilisées, ce qui contrarie l'effet précédent. Celui-ci est cependant tel que nous avons pu, dans un calcul simplifié, négliger les coefficients de distribution des ions, *ce qui revient à ne pas tenir compte de la variation de la constante diélectrique globale.* En écrivant la réaction sous la forme :

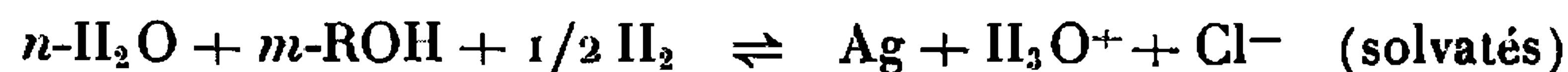


$$AH + \alpha H_2O \rightleftharpoons \beta ROH + A^- + H_3O^+ \quad \text{(solvatés)}$$

on a dans ces conditions : $pK = Cte - \alpha \log(H_2O) + \beta \log(ROH)$ et, pour vérifier cette relation, nous avons construit pour chaque acide le diagramme

$$pK_{exp} + \alpha \log(H_2O) = f[\log(MeOH)]$$

pour diverses valeurs entières de α. Nous avons estimé les activités à partir des pressions partielles au-dessus des solutions ([7]), mais ce calcul peut être effectué d'une façon approchée en confondant activités et fractions molaires. La quantité (H_2O) ne varie rapidement que dans les milieux riches en méthanol : les points obtenus dans ces milieux permettent de juger de la linéarité. Celle-ci est presque toujours obtenue en posant $\alpha = 2$ et les pentes permettent de déterminer le coefficient β. Ces pentes étant très sensibles au choix de valeurs adoptées pour (H_2O) ne sont pas toujours définies avec précision. On trouve ainsi β voisin de 3 pour les acides acétique, butyrique et benzoïque, $\beta = 2$ pour les ortho et paranitrophénols et l'acide thioacétique, $\beta = 1$ pour le phénol et le métanitrophénol, $\beta = 0$ pour les dinitrophénols et $\beta = -2$ pour l'hexanitrodiphénylamine. L'acide borique conduit à $\beta = 0$ mais avec $\alpha = 1$ alors que les trinitroaniline et dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'acétone donnent $\beta = -1$ et $\beta = 0$, mais avec $\alpha = 3$. Dans le cas particulier des dinitrophénols pour lesquels $\beta = 0$ et $\alpha = 2$ la constante figurant dans la relation ci-dessus s'identifie avec le pK (eau) : les pK expérimentaux peuvent donc se calculer simplement par $pK_{exp} = pK_{eau} - 2 \log(H_2O)$, ce qu'on vérifie aisément. Pour ces acides, le solvant organique disparaît de l'équation de réaction : le méthanol fixé sur la molécule AH se retrouve intégralement sur l'ion A^-. La linéarité constatée justifie l'abandon des coefficients de distribution des ions qui ne jouent pratiquement aucun rôle, ce qu'on peut vérifier par un moyen différent. En effet, les potentiels standard de l'électrode Ag, AgCl ont été déterminés avec précision et correspondent à la réaction :



$$n\text{-}H_2O + m\text{-}ROH + 1/2\, H_2 \rightleftharpoons Ag + H_3O^+ + Cl^- \quad \text{(solvatés)}$$

et, par suite,

$$\Delta\pi^0 = (\pi^0)^{eau} - (\pi^0)^{sol.} = \frac{2,3\,RT}{F}[\log d_{H^+} d_{Cl^-} - n \log(H_2O) + m \log(ROH)].$$

En portant $\Delta\pi^0 = f \log(H_2O)$ les points expérimentaux jusqu'à 85 % en MeOH s'alignent sur une droite passant par l'origine et de pente 157 mV. On peut ainsi prévoir ces potentiels standard à 1 mV près jusqu'à ce pourcentage en posant :

$$\Delta\pi^0 = 3 \frac{2{,}3\,RT}{F} \log(H_2O),$$

ce qui entraîne $\log d_{H^+} d_{Cl^-} \neq 0$.

Ces coefficients peuvent sans doute être négligés parce que les molécules d'eau plus polaires ont tendance à se rassembler autour des ions relevant ainsi la constante diélectrique de leur voisinage qui n'est plus représentée par la constante diélectrique globale; les relations en 1/D ne peuvent donc être utilisées. Dans les milieux très riches en solvant organique la constante diélectrique locale subit une chute en même temps que l'ion ROH_2^+ se substitue à H_3O^+, ces deux phénomènes se traduisent par une augmentation brusque de toutes les constantes. Notons enfin que les amines qui ont servi à l'établissement des tampons suivent la relation précédemment établie avec : $p = 3$ pour le β-diéthylaminoéthanol et $p = 4$ pour la pyridine, la pipéridine et la triméthylpyridine.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 353.

(2) A. L. BACARELLA, E. GRUNWALD, H. P. MARSHALL et E. L. PURLEE, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 747.

(3) J. JUILLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3069.

(4) C. L. DE LIGNY, P. F. M. LUYCKX, M. REHBACH et A. A. WIENECKE, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 699 et 713.

(5) C. L. DE LIGNY, H. LORIAUX et A. RUITER, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 1961, p. 725.

(6) J. JUILLARD et O. MATHÉ, *Comptes rendus*, 263, Série C, 1966, p. 5.

(7) International Critical Tables.

(*Laboratoire Chimie* 4,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Halogénation des* cis-1.4 *polyisoprènes et polybutadiènes par les perhalogénures organiques et déhydrohalogénation des halogénures mixtes.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi** et **Henri Gueniffey**, présentée par M. Georges Champetier.

La bromation et la chlorobromation des *cis*-1.4 polyisoprènes et polybutadiènes a été réalisée à l'aide des tribromure et dichlorobromure de phényltriméthylammonium en tétrahydrofuranne. Les *cis*-1.4 polybutadiènes sont totalement halogénés tandis que les doubles liaisons des polyisoprènes sont atteintes généralement à raison de 85 à 90 %. Les substances chlorobromées doivent pouvoir se prêter à une déhydrohalogénation sélective qui a été particulièrement étudiée et qui, dans certaines conditions conduit à l'obtention de polychloroprènes à partir de polybutadiènes.

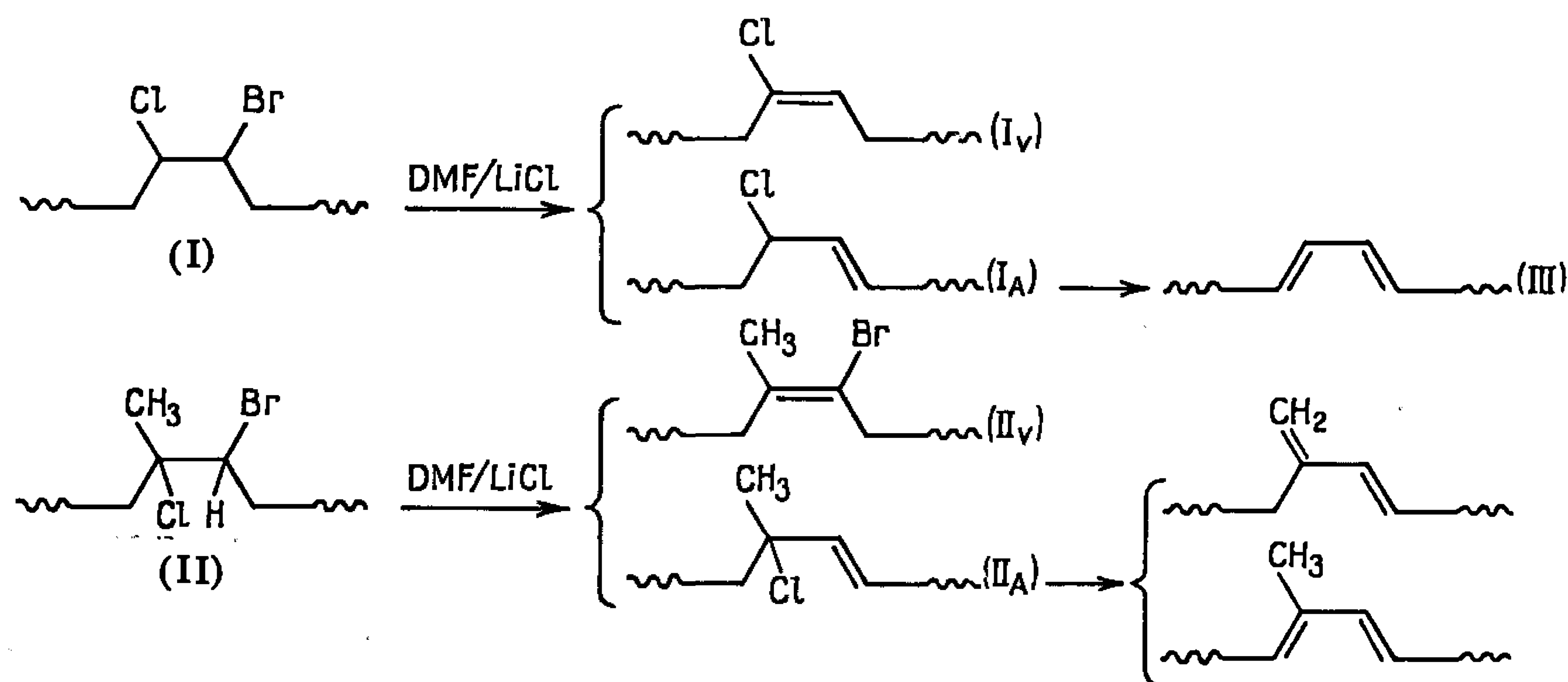
Les bromations des *cis*-1.4 polyisoprènes et polybutadiènes ont déjà été réalisées en milieu chloroformique [(5), (6)] en utilisant directement l'halogène; mais si l'on tient compte que ces réactions ioniques sont favorisées par un apport d'ions Br^+ et Br^- en quantité égale, l'emploi d'un agent de bromation qui permet de libérer les ions réactifs à mesure du développement de la réaction devrait aboutir à la saturation des doubles liaisons dans de meilleures conditions. Au tribromure de pyridinium déjà utilisé (7), on a préféré le tribromure de phényltriméthylammonium (PTT) stable, facile à obtenir pur et très soluble dans le tétrahydrofuranne (THF); les solutions suffisamment concentrées de PTT dans le THF sont stables (1).

La structure des perhalogénures de phényltriméthylammonium a fait l'objet d'études [(2), (3), (4)] et l'on sait qu'il s'agit de composés ioniques formés d'un cation R_4N^+ et d'un anion X_3^- linéaire, l'atome central à caractère positif, l'ion complexe étant globalement négatif; les ions $[XX'X]^-$ présentent l'avantage de permettre des halogénations mixtes. Il faudra donc s'attendre à constater des différences notables entre l'halogénation par une molécule d'halogène dans laquelle l'ion positif peut atteindre facilement la double liaison et l'halogénation par le PTT qui sera généralement plus lente mais plus régulière. La nature des doubles liaisons réactives intervient également, ce fait a déjà été signalé (1).

Les polyisoprènes et polybutadiènes ont été bromés en utilisant le PTT à une concentration au moins égale à 0,1 M et sous atmosphère inerte. On parvient facilement à une saturation complète des doubles liaisons des polybutadiènes tandis que pour les polyisoprènes le taux de fixation *n* dépasse difficilement 85. Les spectres infrarouges et les propriétés physiques des polybutadiènes bromés de cette façon, sont identiques à ceux déjà décrits lorsque la bromation est effectuée par le brome en milieu $HCCl_3$ (5).

Jusqu'à présent, on n'avait pas envisagé l'halogénation mixte des doubles liaisons sur les macromolécules : le dichlorobromure de phényltriméthylammonium (PTCB) permet l'addition de BrCl sur les oléfines en solution dans le THF. Cette réaction ionique a une vitesse de l'ordre de grandeur de celle de la fixation d'une molécule d'halogène sur une double liaison. Ainsi, les polybutadiènes sont saturés en 4 h, à température ambiante : Ils donnent une poudre blanche soluble dans le THF, le chloroforme et la diméthylformamide, peu soluble dans le benzène à froid ; ils se décomposent à l'air vers 80°C. Les déterminations analytiques montrent que la saturation atteint 95 à 100 % des doubles liaisons : calculé %, Br 47,19 ; Cl 20,94 ; trouvé %, Br 46,87 ; Cl 20,06. Le spectre

TABLEAU I.



infrarouge met en évidence une absorption à 800 et 600 cm^{-1} caractérisant les liaisons C—Cl et une autre à 780 cm^{-1} due aux liaisons C—Br. Le pic des groupements CH_2 à 1450 cm^{-1} est conservé. Les *cis*-1.4 polyisoprènes n'ont pas pu être saturés à l'aide du PTCB ; le taux de fixation dépasse difficilement 80 %. La réaction sur les polybutadiènes est donc pratiquement pure, ce qui n'aurait pas pu être réalisé avec le mélange brome-chlore, ou par action de l'acide chlorhydrique sur la N-bromoacétamide.

La déhydrohalogénation des produits chlorobromés a été étudiée. Différents produits peuvent apparaître au cours de cette réaction (tableau I).

Le cas des polybutadiènes chlorobromés est le plus intéressant car les liaisons C—Br étant moins stables que les liaisons C—Cl, le brome part facilement par β-élimination sous forme de HBr lorsque le polybutadiène chlorobromé (I) est traité par LiCl en milieu DMF à la température ordinaire. En revanche, le chlore part difficilement dans ces conditions et l'on obtient une substance macromoléculaire renfermant 35 % de chlore alors que le polychloroprène pur contient 40 % de cet halogène. Comme il reste en outre 19 % de brome correspondant aux motifs initiaux (I) non attaqués, le bilan analytique permet de proposer la compo-

sition suivante pour le produit de déhydrohalogénation sélective : motifs polychloropréniques, $(I_V) \simeq 70\%$; motifs initiaux (I), 28 %; motifs allyliques et doubles liaisons conjuguées, $(I_A) + (III) \simeq 2\%$.

Ce produit se présente sous forme d'une poudre incolore, entièrement soluble dans le THF, les spectres dans l'ultraviolet et le visible révèlent des absorptions depuis 300 mμ jusqu'à 475 mμ, ce qui correspond à l'existence d'une petite proportion de séquences de doubles liaisons conjuguées groupant 4 à 12 liaisons. La spectroscopie infrarouge confirme bien l'existence d'une quantité importante de motifs polychloropréniques (I_V) et d'une certaine quantité de motifs (I). L'étude de ces réactions de déhydrohalogénation sélective se poursuit en vue de la réalisation d'une débromhydratation aussi complète que possible afin de pouvoir examiner les propriétés de ces polychloroprènes issus des polybutadiènes.

Dans le cas des polyisoprènes chlorobromés ($n = 80$), la déhydrohalogénation peut porter simultanément sur le chlore tertiaire en laissant des motifs du type (II_V), ou sur le brome secondaire ce qui donne les motifs (II_A) dans lesquels le chlore allylique est éliminé très facilement en faisant apparaître des séquences de doubles liaisons conjuguées. L'étude en cours sur des modèles simples de molécules polyisopréniques donnera la proportion dans laquelle ces différentes structures se forment.

Les dibromoiodures et dichloroiodures de phényltriméthylammonium sont pratiquement sans action sur les polyisoprènes et polybutadiènes en milieu THF; ceci est dû probablement à l'encombrement stérique de l'iode.

En résumé, l'addition de deux halogènes différents par double liaison polyisoprénique ou polybutadiénique permet de modifier certaines propriétés physiques, en particulier la solubilité qui est augmentée par rapport à celle des macromolécules bromées; dans le cas des polybutadiènes, la déhydrohalogénation conduit à des chaînes macromoléculaires comportant pour une part importante des unités à chlore vinylique très stable, rappelant la structure des polychloroprènes obtenus par polymérisation.

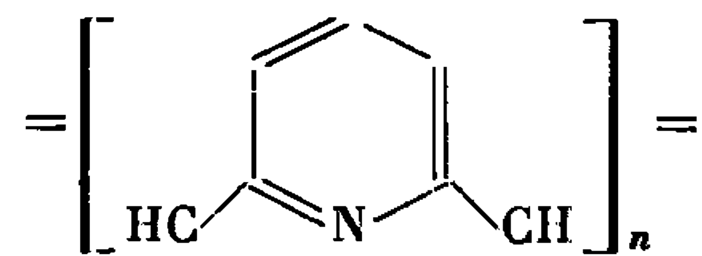
(*) Séance du 25 juillet 1966.

(1) A. Marquet, J. Jacques et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 511.
(2) H. Mc Combie et T. H. Reade, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 141.
(3) F. L. Gilbert, R. R. Goldstein et T. M. Lowey, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1092.
(4) H. W. Gremer et O. R. Duncan, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2243.
(5) C. P. Pinazzi, H. Gueniffey et J. Brossas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4982.
(6) G. F. Blommfield, *J. Org. Chem.*, 43, 1944, p. 114.
(7) G. Drefohl, H. H.Horhold et E. Hesse, Preprint 136, Symposium I. U. P. A. C., Prague, 1965.

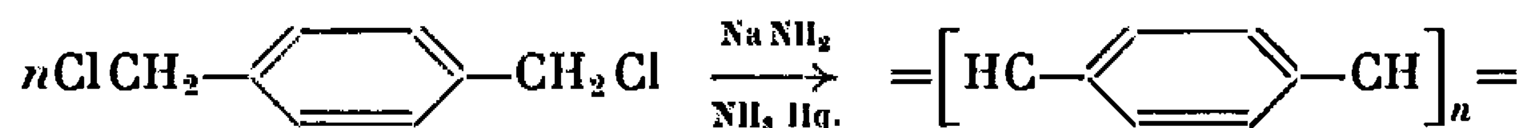
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval, Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse du poly-α-lutidylidène.* Note (*) de MM. **Daniel Dehord** et **Jean Golé**, présentée par M. Georges Champetier.

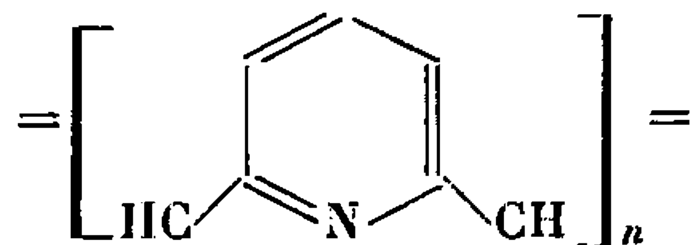
La 2.6-dibromométhylpyridine se condense dans l'ammoniac liquide sous l'action de l'amidure de sodium pour donner un polymère présentant un grand nombre d'électrons π conjugués : le poly-α-lutidylidène, de structure de base :



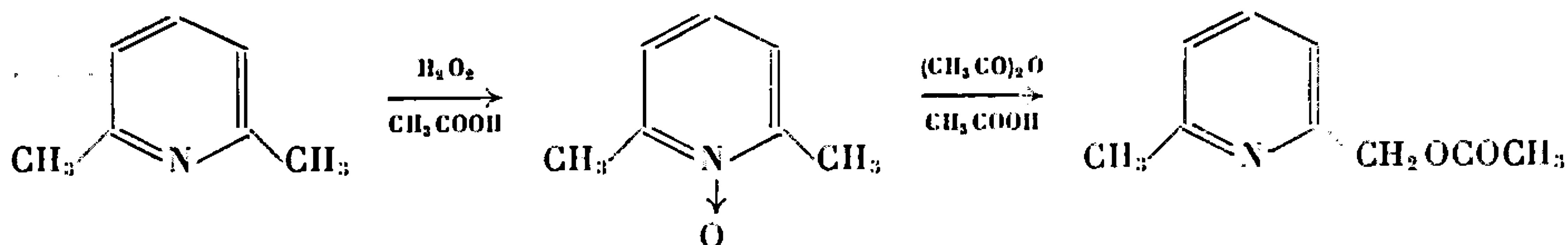
En 1964, D. F. Hoeg, D. I. Lusk et E. P. Goldberg ([1]), utilisant une nouvelle méthode de condensation mise au point par Kharasch et coll. ([2]), obtenaient un polymère à doubles liaisons conjuguées, le poly-*p*-xylylidène, par action de l'amidure de sodium en suspension dans l'ammoniac liquide sur l'α, α'-dichloro-*p*-xylène :

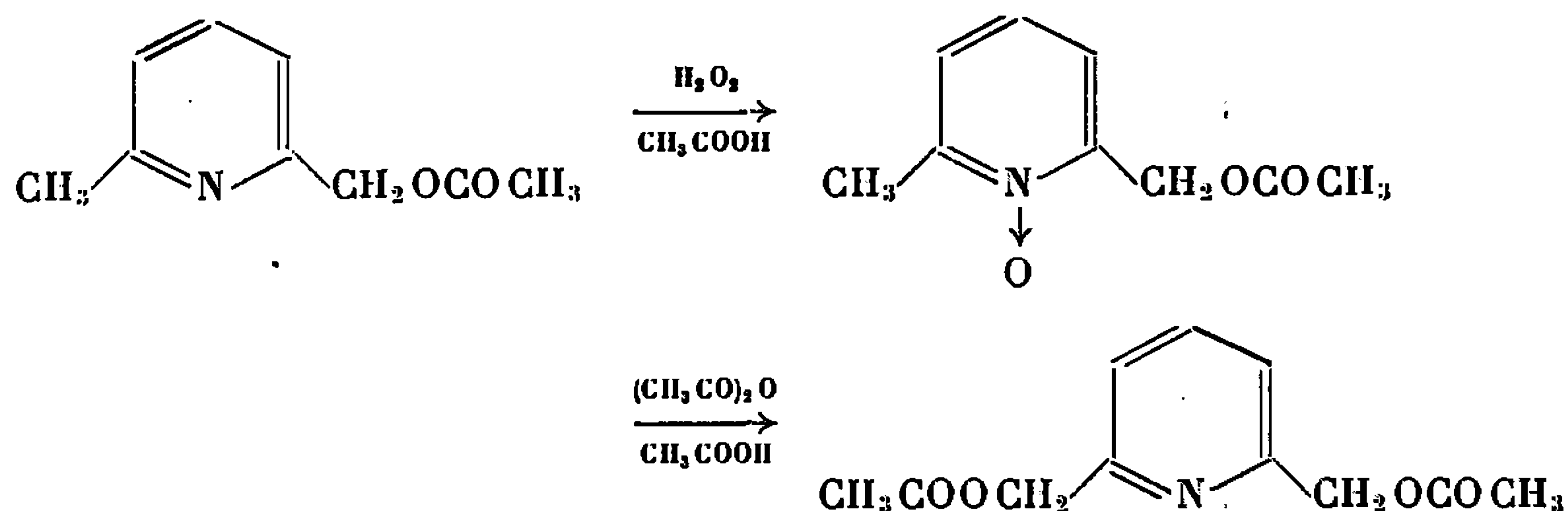


Poursuivant nos études des polymères à doubles liaisons conjuguées ([3]), nous avons trouvé intéressant de substituer au cycle benzénique un hétérocycle comme celui de la pyridine, le doublet libre de l'atome d'azote apportant une contribution supplémentaire à la délocalisation électronique d'une telle structure. Nous avons donc appliqué la réaction de Kharasch à la 2.6-dibromométhylpyridine. Le produit de la réaction est une résine, insoluble, infusible et dont la structure correspond bien à l'enchaînement prévu :



1. Préparation de la 2.6-dibromométhyl pyridine. — La 2.6-lutidine est transformée en 2.6-di-(acétoxyméthyl)-pyridine suivant la méthode de Boekelheide et Linn ([4]) par réarrangements des N-oxydes avec l'anhydride acétique :





La 2.6-di-(acétoxyméthyl)-pyridine est ensuite traitée par un grand excès d'acide bromhydrique à 48 % pendant 1 h environ à l'ébullition. Par addition lente, à froid (—20°C), d'une solution concentrée de soude, nous précipitons un mélange de 2.6-dibromométhylpyridine et de son bromhydrate. Le pH ne doit pas dépasser 3 ou 4, car, au-delà de cette limite, précipite une masse brune, pâteuse, incristallisable, due probablement à des produits de condensation. La 2.6-dibromométhylpyridine brute ainsi recueillie est lavée avec une solution de 10 % de carbonate de sodium, séchée et recristallisée de l'hexane :

Cristaux blancs, F 86-87°C [littérature (5) : 84-89°C].

Analyse : calculé %, Br 60,37; trouvé %, Br 59,8.

Le rendement est faible par rapport à la 2.6-diacétoxyméthylpyridine (10-15 %), mais cette méthode présente l'avantage d'être rapide.

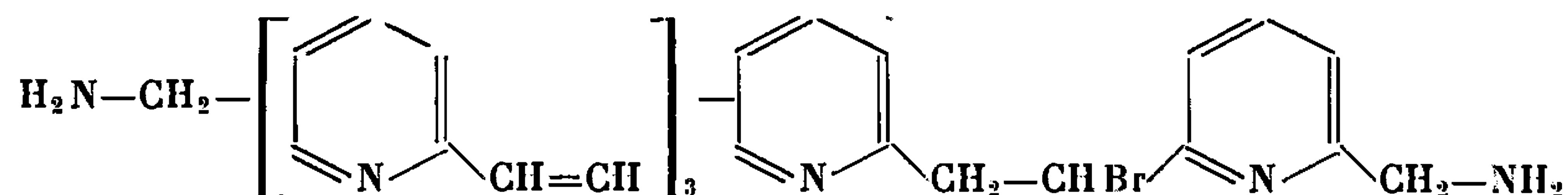
2. Condensation de la 2.6-dibromométhylpyridine. — 5 g de ce produit (0,019 mole) dissous dans 50 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre sont lentement ajoutés à une suspension de 1,55 g (0,04 mole) d'amidure de sodium dans 150 cm³ d'ammoniac liquide. La température est maintenue à — 50°C environ par une circulation de méthanol réfrigéré. Dès le début de l'addition, une coloration pourpre se développe au sein du milieu réactionnel; ensuite, il y a décoloration, et nous continuons l'addition lentement tout en maintenant une vigoureuse agitation. Nous laissons réagir encore pendant 4 h, puis nous ajoutons au milieu réactionnel une bouillie de chlorure d'ammonium dans du méthanol afin de détruire l'amidure de sodium restant. Après évaporation de l'ammoniac, nous filtrons un solide jaune pâle, que nous lavons longuement à l'eau et à l'alcool. Par lavage à l'acide chlorhydrique dilué, la teinte vire au jaune vif et le filtrat est fortement coloré en jaune. Par neutralisation de ce filtrat, nous récupérons un précipité jaune pâle, identique au produit de la réaction.

3. Caractérisation du polymère. — La résine obtenue est pratiquement insoluble dans les solvants organiques, très soluble dans les acides en donnant des solutions fluorescentes d'où elle reprécipite par neutralisation. Le produit lui-même présente une intense fluorescence mauve sous irradiation ultraviolette.

La résine est infusible et nous devons faire prochainement une étude complète de la stabilité thermique à l'aide d'une thermobalance.

Analyse : trouvé %, C 66,87 ; H 5,48 ; N 14,76.

La meilleure formule correspondant à ces résultats serait



avec C 66,66 % ; H 5,07 % ; N 15,55 %.

La fixation de 3 moles de brome sur cette formule donne théoriquement un pourcentage de brome de 50,45 %. Notre résine, agitée 48 h dans une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, a donné après lavage les pourcentages de brome suivants : 50,4, 50,5 et 50,9 %.

D'autre part, les spectres infrarouges, effectués sur des pastilles de bromure de potassium, confirment bien la structure supposée, en particulier par la présence à 960 cm^{-1} de la bande d'absorption caractéristique de la double liaison éthylénique *trans*, pic qui disparaît totalement après traitement par le brome.

Nous avons donc bien obtenu le poly-α-lutidylidène attendu. Nous nous efforçons actuellement d'augmenter les degrés de condensation (température, durée de la réaction) de façon à obtenir un nouveau matériau aux propriétés thermiques et électriques intéressantes.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) D. F. Hoeg, D. I. Lusk et E. P. Goldberg, *J. Polym. Se.*, Part B, 2, n° 7, 1964, p. 697-701.

(2) M. S. Kharasch, W. Nudenberg et E. K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1276.

(3) J. Golé et D. Debord, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3022.

(4) V. Boekelheide et W. J. Linn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1286.

(5) W. Baker, K. M. Bruggle et J. F. W. Mc Omie, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3594-3603.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut National des Sciences appliquées, 20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Sur la structure à l'état liquide de dialcoxydialkylétains.* Note (*) de Mme **Jacqueline Mendelsohn**, MM. **Jean-Claude Pommier** et **Jacques Valade**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des spectres infrarouges de quelques dialcoxyétains dans la région d'absorption de la vibration de valence ν(CO) permet de mettre en évidence, à côté de la bande ν(CO libre), une bande ν(CO associé) et de montrer que certains d'entre eux sont dimères à l'état liquide.

Au cours de recherches antérieures [(1), (2), (3)], nous avons mis en évidence, par l'examen des spectres infrarouges de l'oxyde de tributylétain, de séries d'alcoxytributylétains et de dialcoxydibutylétains, les bandes caractéristiques des différents groupes fonctionnels suivants : SnOSn, SnOC, SnC_3, $Sn(OC)_2$, SnC_2.

Nous avons montré en particulier [(2), (3)] que dans les dialcoxyétains $R_2Sn(OR')_2$, contrairement à l'opinion de certains auteurs [(4), (5)], un couplage des deux groupes CO par l'intermédiaire de l'atome d'étain n'est pas possible et qu'une seule bande intense de la région des 1100-950 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de valence ν(CO); nous avons confirmé cette attribution par déplacement vers les basses fréquences à l'aide de solvants donneurs de proton comme le chloroforme.

Nous rapportons ici les résultats d'une étude approfondie de cette absorption ν(CO) des dialcoxyétains; les composés $(C_4H_9)_2Sn(OR)_2$ étudiés, désignés par un numéro placé entre crochets, sont les suivants : R = méthyle [I], propyle [II], butyle [III], octyle [IV] et tertiobutyle [V].

Les spectres infrarouges de toutes ces molécules à l'état pur, puis en solution dans le tétrachlorure de carbone à des concentrations variant de 1 à 0,01 mole/l, ont été enregistrés à température ordinaire dans la région d'absorption de la vibration ν(CO).

Sur le spectre du composé [I] à l'état liquide pur, l'absorption ν(CO) à 1063 cm^{-1} est accompagnée d'une seconde bande intense à 1036 cm^{-1} dont la fréquence n'est pas abaissée dans le chloroforme. Par dilution progressive (*fig.* 1), l'intensité de cette dernière diminue tandis qu'augmente celle de ν(CO).

Ces résultats sont en faveur d'une association intermoléculaire de $(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (par l'intermédiaire des oxygènes des groupes CO et de l'atome d'étain), responsable de la bande à 1036 cm^{-1} que nous attribuons à ν(CO associé). Une étude cryométrique réalisée par Gol'dshtein et coll. (6) confirme cette interprétation.

Notre attribution diffère de celle de Butcher (4) qui considère ces deux absorptions comme correspondant respectivement aux vibrations antisymétrique et symétrique des deux groupes CO.

Pour les composés [II] et [III], nous observons les deux bandes libre et associée (*fig.* 1), mais, à l'état pur, l'intensité de ν(CO associé) est plus faible que pour le composé précédent. Par contre, le spectre du dérivé [V] (*fig.* 2) ne présente pas de bande associée, quelle que soit la dilution : donc à température ordinaire, il est monomère, même à l'état liquide pur.

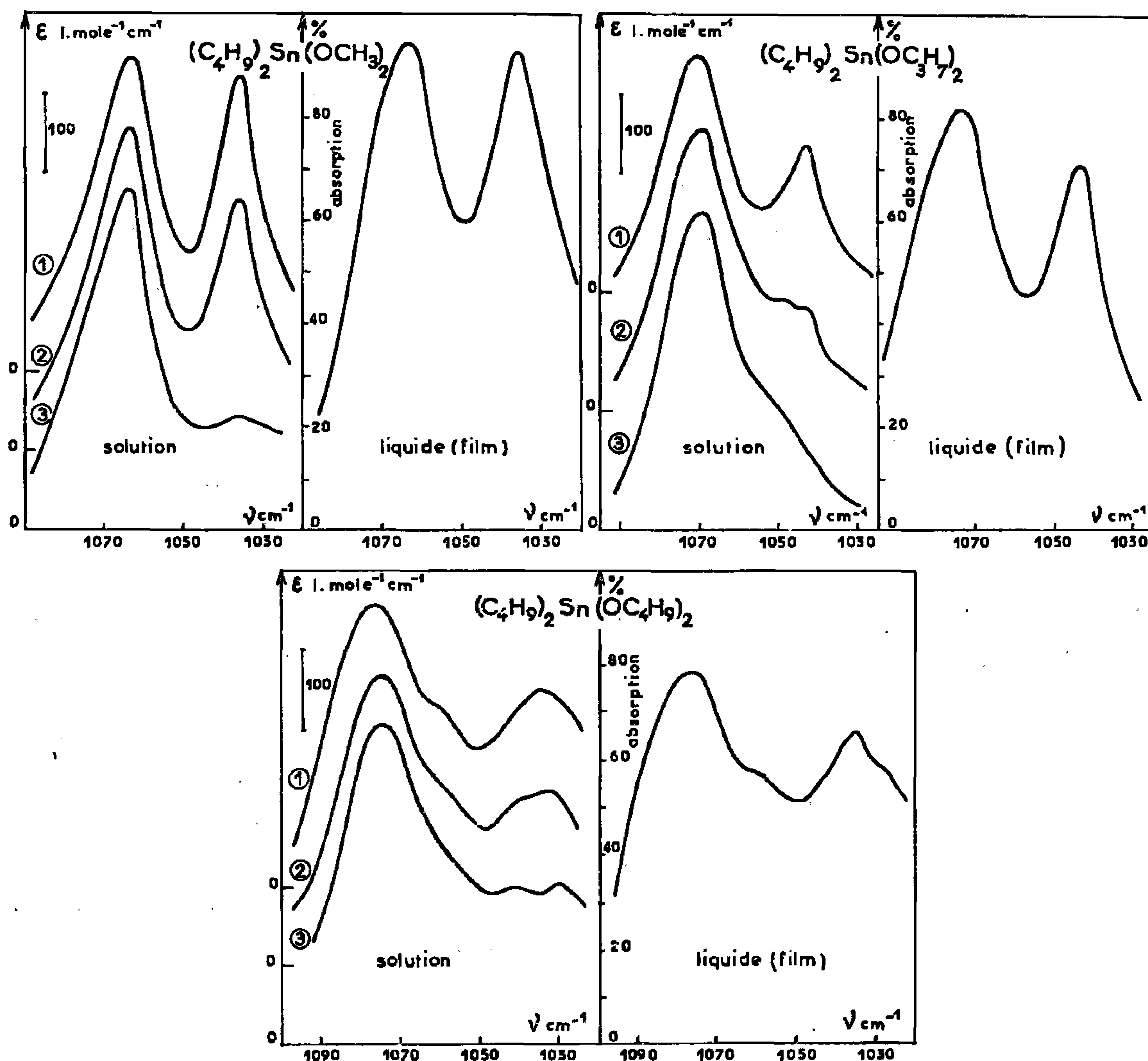


Fig. 1. — Spectres infrarouges des composés [I], [II] et [III] purs (film) et en solution dans le tétrachlorure de carbone aux concentrations de : 1, 1 mole/l; 2, 0,1 mole/l; 3, 0,01 mole/l.

Les spectres de [IV] (*fig.* 2) sont identiques en solution ou à l'état pur, mais leur complexité ne permet aucune conclusion. Cependant, comme nous avons montré par cryométrie, qu'il n'y avait pas d'association en solution diluée, on peut donc conclure que [IV] reste monomère à l'état pur.

Ainsi la bande associée, présente pour les composés [I], [II] et [III] avec une intensité décroissante, n'apparaît pas pour [IV] et [V].

La comparaison du comportement de ces différents dialcoxyétains souligne l'importance de l'effet stérique des groupes liés à l'oxygène. S'ils ont un volume important (composés [IV] et [V]) ils empêchent un rapprochement suffisant des atomes d'oxygène et d'étain et rendent une association impossible.

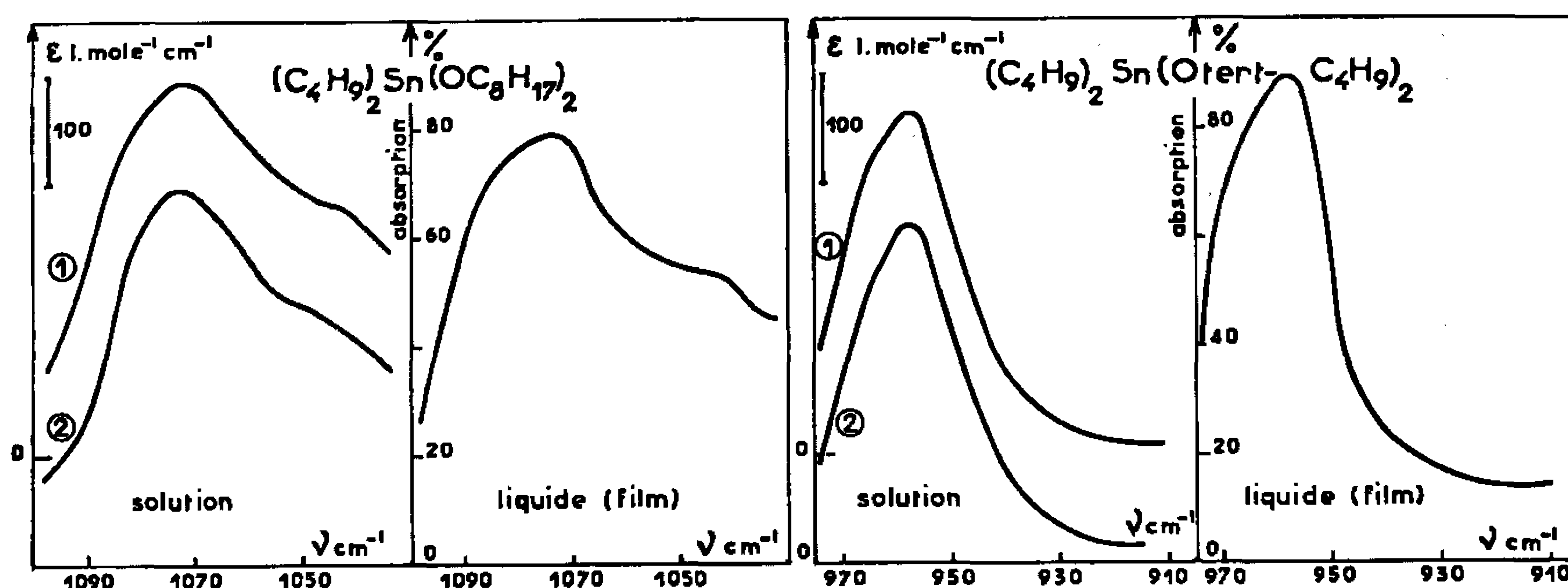
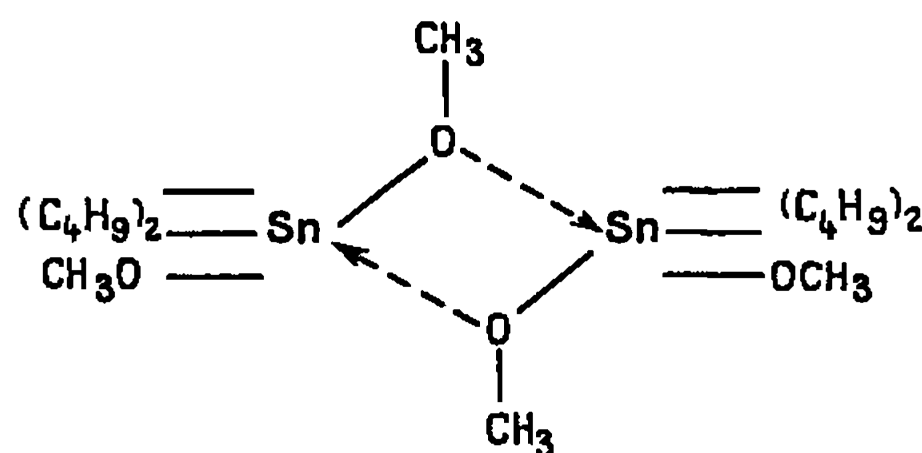


Fig. 2. — Spectres infrarouges des composés [IV] et [V] purs (film) et en solution dans le tétrachlorure de carbone aux concentrations de : 1, 1 mole/l; 2, 0,01 mole/l.

Par contre, si l'encombrement est faible (composés [I], [II], [III]) une association peut s'établir à l'état liquide.

Dans le cas du dérivé [I], on observe, comme nous l'avons vu plus haut, à la fois les bandes libre et associée; parallèlement des mesures cryométriques ([6]) révèlent l'existence de dimère à fortes concentrations; de plus la bande ν(CO associé) est, pour ce corps à l'état liquide pur, intense et fine et sa fréquence reste constante par effet de dilution. On peut donc penser que la structure dimère est conservée à l'état liquide pur.

Ces résultats nous incitent à proposer comme représentation du composé [I] à l'état liquide pur le schéma suivant :



représentation qui tient compte de la présence simultanée des bandes libre et associée sur le spectre du dimère.

Dans le cas des dérivés [II] et [III], la région de ν(CO associé) est perturbée par les absorptions parasites des groupes alkyles liés à l'oxygène : le degré d'association, qui doit être du même ordre que dans le composé précédent, semble difficile à déterminer.

(*) Séance du 5 septembre 1966.

(1) A. Marchand, J. Mendelsohn et J. Valade, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1737.

(2) J. Mendelsohn, A. Marchand et J. Valade, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 135.

(3) J. Mendelsohn, A. Marchand et J. Valade, *J. Organometallic Chemistry*, 6, 1966, p. 25.

(4) F. K. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. G. Rees et H. A. Willis, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 51.

(5) J. Lorberth et M. R. Kula, *Ber.*, (12), 97, 1964, p. 3444.

(6) I. P. Gol'dshtein, N. N. Zemlyanskii, O. P. Chamagina, E. N. Gur'yanova, E. M. Panov, N. A. Slovokhotova et K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 163, 1965, p. 880.

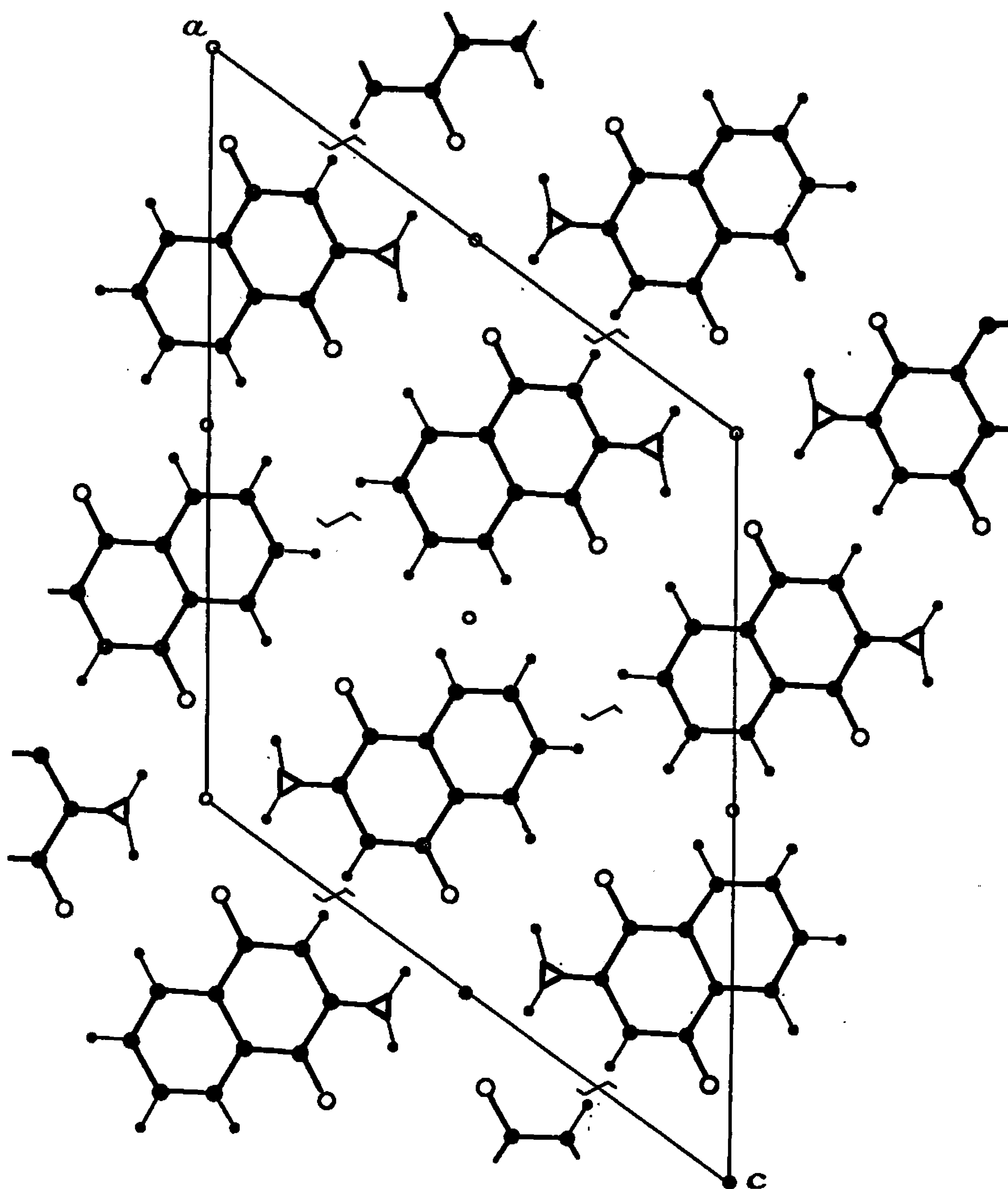
(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de l'amino-3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

L'amino-3 naphtoquinone-1.4 de formule chimique $C_{10}O_2NH_2$ cristallise par sublimation sous forme de fines baguettes rouges monocliniques. Les paramètres cristallins mesurés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$$\left.\begin{array}{l} a = 17{,}03 \pm 0{,}02\ \text{Å} \\ b = \ 3{,}96 \pm 0{,}01\ \text{»} \\ c = 14{,}72 \pm 0{,}02\ \text{»} \\ \beta = 125°30' \end{array}\right\} \text{(axe d'allongement du cristal).}$$

Nombre de molécules par maille : 4.
Groupe de symétrie : $P\,2_1/c$.



Les mesures des intensités diffractées ont été effectuées sur rétigrammes de De Jong par comparaison visuelle avec une échelle étalon.

La structure a été résolue par étude de la fonction de Patterson et en particulier de ses projections suivant les directions [010] et [100].

L'affinement des paramètres atomiques, coordonnées et coefficients indépendants isotropes de Debye-Waller, a été effectué sur ordinateur I.B.M. 1620 en usant des 953 réflexions indépendantes observées.

Le facteur de reliabilité est R = 0,15 avec les paramètres suivants :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	B_i
C (1)............	0,152	0,433	0,422	2,0 Å²
C (2)............	0,105	0,262	0,315	2,3
C (3)............	0,147	0,239	0,261	2,2
C (4)............	0,247	0,369	0,314	2,4
C (5)............	0,391	0,667	0,477	2,9
C (6)............	0,438	0,817	0,581	3,5
C (7)............	0,393	0,847	0,636	3,4
C (8)............	0,299	0,723	0,583	2,9
C (9)............	0,252	0,565	0,478	2,3
C (10)...........	0,296	0,538	0,423	2,0
O (1)............	0,112	0,463	0,469	3,0
O (4)............	0,284	0,334	0,264	3,5
N (3)............	0,104	0,083	0,159	3,1

Nous poursuivons l'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de ces différents atomes.

La figure représente la projection (010) de la structure.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les molybdotartrates.* Note (*) de Mme **Michelle Cadiot**, MM. **Pierre Souchay** et **Bernard Viossat**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par application de la méthode de la surface potentiométrique ([6]), nous avons mis en évidence un molybdotartrate hexacondensé ainsi qu'un molybdoditartrate non condensé, de pouvoirs rotatoires voisins et très supérieurs à celui du tartrate.

Le pouvoir rotatoire du tartrate neutre Na_2T n'est pas modifié par addition de Na_2MoO_4, preuve qu'il ne se forme aucun composé, mais il croît fortement par acidification du mélange. Les composés ainsi formés ont fait l'objet de nombreuses publications. Suivant les auteurs [([1]) à ([4])] les rapports tartrate/molybdate en solution seraient 1 ou 2 (auxquels

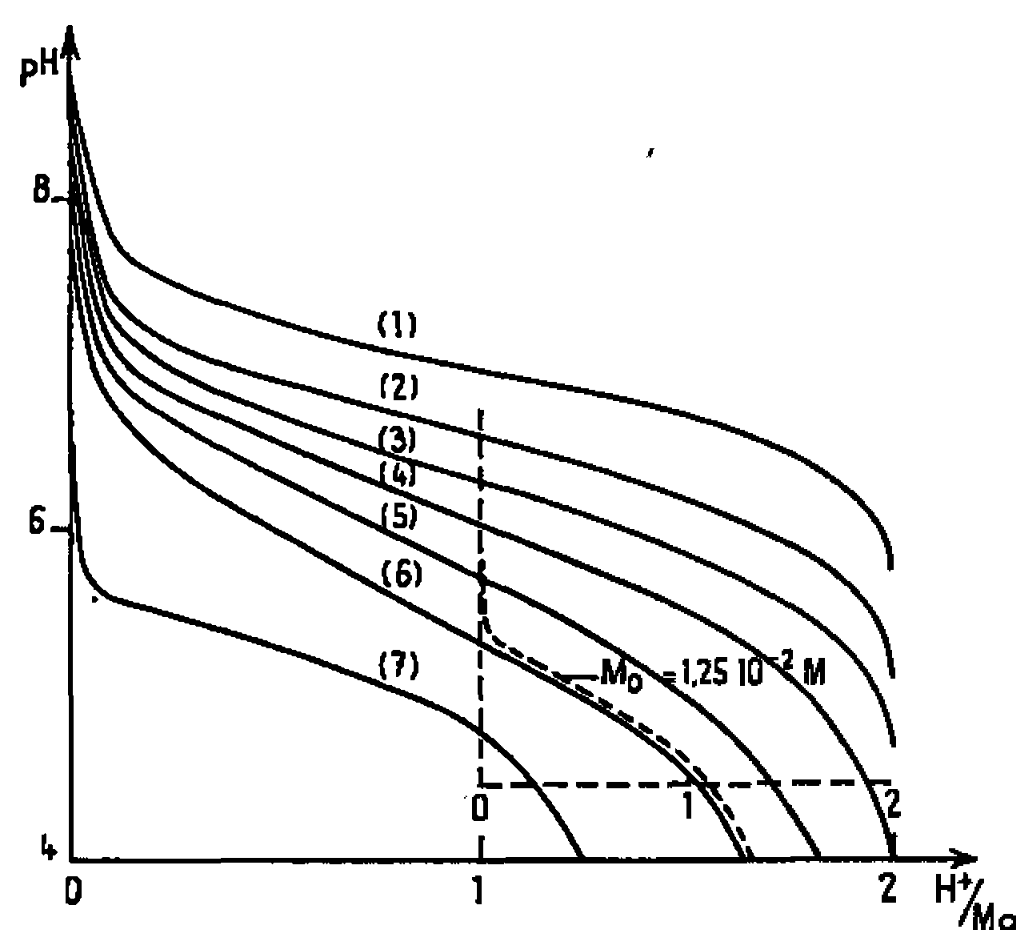


Fig. 1.

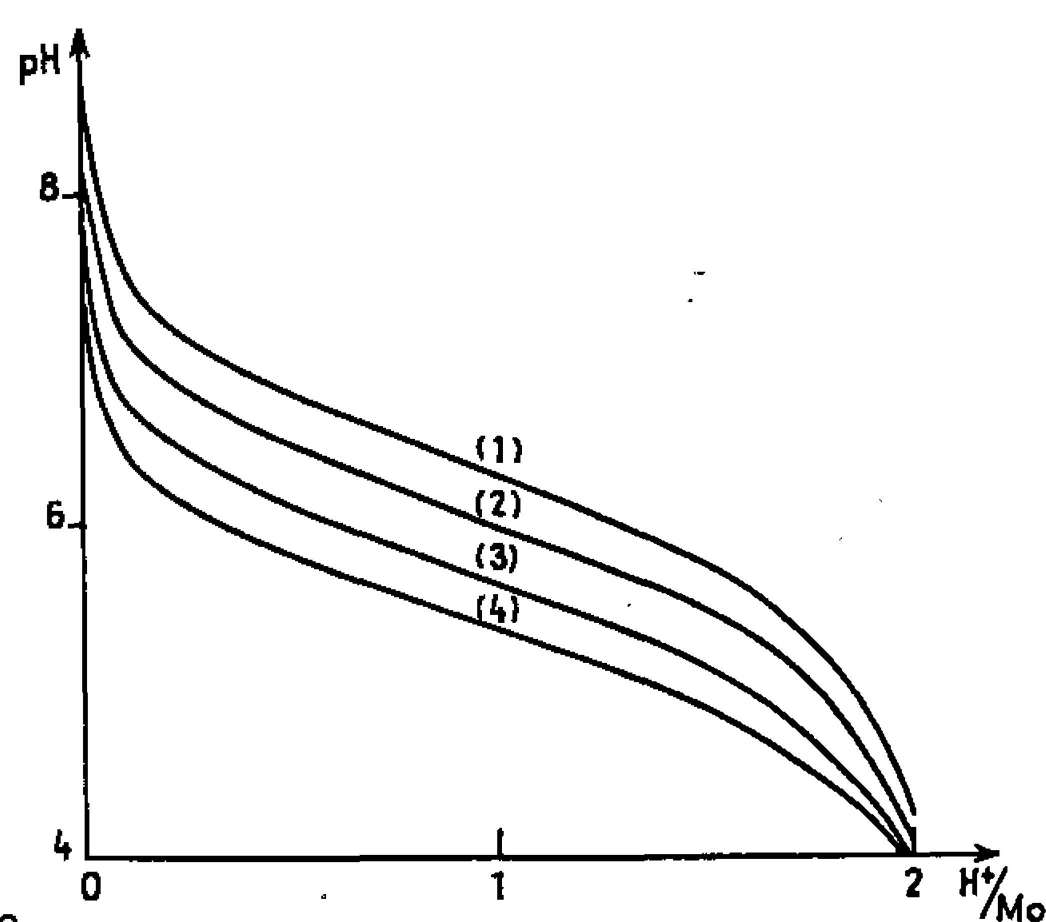


Fig. 2.

Fig. 1. — Molybdate : $2.5.10^{-2}$ M.
Tartrate : (1) 10^{-1} M; (2) 5.10^{-2} M; (3) $3,5.10^{-2}$ M; (4) $2.5.10^{-2}$ M; (5) $1,8.10^{-2}$ M; (6) $1,25.10^{-2}$ M; (7) 0.

Fig. 2. — $\frac{\text{tartrate}}{\text{Molybdate}} = 1$.
Molybdate : (1) 5.10^{-2} M; (2) $2.5.10^{-2}$ M; (3) 10^{-2} M; (4) 5.10^{-3} M.

il faudrait ajouter le rapport 1/2 à l'état solide). Souchay ([5]) retrouve le rapport 1/1, mais montre par cryoscopie et potentiométrie qu'en réalité il présente une condensation élevée égale ou supérieure à 6.

Nous avons repris l'étude de ce système en y appliquant la méthode de la surface potentiométrique ([6]); nous appellerons q le rapport T $(\text{tartrate})^{--}/(MoO_4^{--})$ initial et x le nombre d'équivalents d'acide fort ajouté par mole de Na_2MoO_4.

En l'absence de tartrate, l'acidification de Na_2MoO_4 se traduit, comme on sait, par un point d'équivalence mal défini s'étendant de $x = 1,14$ à $1,5$,

correspondant à la formation successive [ou simultanée suivant les concentrations (7)] de paramolybdate $Mo_7O_{24}^{6-}$ et d'hexamolybdate $Mo_6O_{20}^{3-}$.

En présence de T^{--}, à même degré de neutralisation, les pH sont nettement supérieurs, et les courbes forment deux faisceaux distincts selon que q est ≥ 1 ou < 1 (*fig.* 1). Dans le premier cas, apparaît un saut de pH net pour $x = 2$, quel que soit l'excès de tartrate; cela prouve l'existence d'au moins un complexe 1/1 nécessitant 2 H^+ par $MoO_4^=$ pour se former. Dans le deuxième cas, les points d'équivalence redeviennent peu précis; par exemple : lorsque $q = 0{,}5$, la courbe est analogue aux précédentes jusqu'à $x = 1$ (ce qui correspond à la disparition complète du tartrate disponible par formation du complexe 1/1); au-delà, elle représente exactement la neutralisation du molybdate restant : $(MoO_4^=)$ initial/2 (courbe pointillée, *fig.* 1). Il n'existe donc pas de complexe moins riche en tartrate. Par contre, la méthode de la surface potentiométrique (6) met en évidence un second composé plus riche; de plus, elle permet de préciser la condensation et les domaines d'existence des deux composés.

Comme l'état du système dépend de l'acidité (x) et du rapport des constituants (q), deux séries de titrages sont nécessaires; il faut :

1° établir d'abord, en gardant q constant, les courbes de titrage $pH = f(x)$ pour différentes concentrations C en $MoO_4^=$ (obtenues en diluant la solution initiale avec le sel de fond dans des rapports connus) (*fig.* 2);

2° établir ces courbes à C constant, mais en faisant varier q (*fig.* 1).

Sur chaque courbe, on évalue, pour différentes valeurs de x comprises entre 0 et 2, les surfaces $S = \int_0^x pH\,dx$. Les variations de S en fonction de log C (première série de titrages) traduisent, pour une valeur donnée de x, la variation du nombre de particules ΔN entre l'origine et l'abscisse x considérée. Celles de S en fonction de la concentration en tartrate (deuxième série de titrages) permettent d'accéder aux tartrates libre et complexé. Enfin, la relation (6) liant chaque S aux valeurs de ses dérivées $\partial S/\partial \log C$ et $\partial S/\partial (T^=)$ conduit à (MoO_4^{--}) libre. $(MoO_4^=)$ complexé est obtenu par différence entre C et $(MoO_4^=)$ libre. Nous avons vérifié qu'aux pH étudiés, la proportion de molybdène non combiné à T^{--} sous une forme autre que $MoO_4^=$, c'est-à-dire, le paramolybdate $Mo_7O_{24}^{6-}$, était négligeable, ceci à l'aide de la constante de l'équilibre



$$7\,MoO_4^= + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\,H_2O,$$

calculée lors de l'acidification, à même force ionique, d'une solution de Na_2MoO_4.

Les rapports $(T^=)$ complexé/$(MoO_4^=)$ complexé, conduisent à la formule des complexes tandis que leur condensation dérive directement de ΔN.

Les résultats groupés dans le tableau suivant sont relatifs au titrage par HCl d'un mélange équimoléculaire $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ M de Na_2MoO_4 et $Na_2C_4H_4O_6$, la force ionique égale à 1, étant assurée par NaCl.

x.	pH.	$\frac{(T^{=})\text{ complexé}}{(MoO_4^{=})\text{ complexé}}$.	Condensation.
0,2	6,86	2	1
0,4	6,63	2	1
0,8	6,19	1,8	1,3
1,2	5,81	1,4	2,2
1,6	5,33	1,2	4,2
1,8	4,92	1,1	5,6
1,9	4,58	1	5,9

Au début de l'addition des ions H^+, seul se forme le complexe 2/1 monocondensé. Lorsque le pH diminue, 1/1 plus condensé apparaît progressivement pour se former exclusivement lorsque x tend vers 2 ; sa condensation est égale à 6. 2/1 est plus stable que 1/1 en milieu plus alcalin; il n'est pas possible d'éviter sa formation partielle, même en opérant avec un excès de molybdate. Ainsi pour $q = 0{,}5$:

x	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$\frac{(T^{=})\text{ complexé}}{(MoO_4^{=})\text{ complexé}}$	1,55	1,38	1,2	1	1

Sa zone de stabilité augmente naturellement avec q.

Le tableau suivant résume, en fonction de ce dernier, les résultats obtenus pour x voisin de 2 :

q	1	2	3	5	10
$\frac{(T^{=})\text{ complexé}}{(MoO_4^{=})\text{ complexé}}$	1	1,57	1,95	2	2

On voit que, d'une part, le rapport tartrate/molybdate dans les composés ne peut excéder 2, et, d'autre part, la formation exclusive (couvrant l'ensemble des valeurs de x, de 0 à 2) du molydoditartrate n'a lieu que pour $q > 3$. Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés les résultats obtenus pour $q = 3{,}2$. A l'aide des concentrations des constituants libres, nous avons calculé la constante K de l'équilibre schématique suivant :



$$2T^{=} + MoO_4^{=} + 2H^+ \rightleftharpoons [T_2MoO_3]^{4-} + H_2O.$$

Elle est relative à une force ionique de 1.

x.	pH.	$\frac{(T^{=})\text{ complexé}}{(MoO_4^{=})\text{ complexé}}$.	Condensation.	K.
0,8	6,95	2,08	0,94	$6{,}55.10^{-17}$
1,2	6,72	2,03	1	6,30 »
1,6	6,42	2,05	1	6,44 »
1,9	5,98	1,99	1,01	6,20 »

Pour vérifier la non-condensation du 2/1, nous avons étudié les courbes de titrage de mélanges où $(MoO_4^{=})$ était variable et $(T^{=})$ constant et en gros excès. Dans ces conditions ([6]), le déplacement des courbes en fonction de $(MoO_4^{=})$ traduit la variation, au cours de la réaction, du nombre de

particules à l'exclusion du tartrate (qui, dans la zone étudiée, n'échange pas de protons); les courbes étant confondues, (MoO_4^-) se transforme bien en 2/1 non condensé.

Ces conclusions ont été vérifiées par polarimétrie. Lors de l'addition de Na_2T à une solution de Na_2MoO_4 acidifiée au rapport $x = 2$ voulu, le pouvoir rotatoire α croît très rapidement selon une droite; pour un rapport $q = 1$, apparaît une rupture de pente très nette, et α croît alors plus faiblement de façon sensiblement linéaire. Cette observation montre que le pouvoir rotatoire des complexes 1/1 et 2/1 est élevé (environ 14 fois la valeur du tartrate seul) mais qu'il est du même ordre pour les deux composés : 390.10^{-3} degrés et 425.10^{-3} degrés respectivement, pour une solution 0,05 M en molybdate. Leur différence correspond sensiblement à la rotation d'une mole de tartrate : en conséquence, la polarimétrie ne peut, à elle seule, mettre en évidence l'existence des deux composés différents.

Les résultats ci-dessus expliquent également qu'en mesurant α au cours de l'acidification de mélanges à q divers (1, 2 ou 3,2), celui-ci croisse linéairement de la valeur $\alpha_0 (x = 0)$ correspondant au tartrate initial jusqu'à celle correspondant au composé formé, pour $x = 2$.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

(1) E. DARMOIS, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1140.
(2) YEN-KI-HENG, *J. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 356.
(3) BISWAS, *J. Indian Chem. Soc.*, 24, 1947, p. 103.
(4) M. J. BAILLIE et D. H. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3691.
(5) P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1949, p. 122.
(6) J. LEFEBVRE, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 553.
(7) J. P. SCHWING, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 508.

(*Laboratoire de Chimie générale II, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cinétique de nitruration du calcium massif.* Note (*) de MM. **Jacques Aubry** et **Roland Streiff**, présentée par M. Georges Chaudron.

La nitruration du calcium débute vers 200°C et prend une vitesse appréciable vers 500°C. A partir de cette température, on peut distinguer deux régimes cinétiques dans la réaction : un régime parabolique jusqu'à 650°C et un régime linéaire au-dessus de cette température. Ce changement de cinétique correspond à la transformation allotropique du nitrure de calcium.

Si la réaction de nitruration du calcium est connue et étudiée depuis Moissan [1] les auteurs sont loin d'être unanimes dans leurs conclusions sur le comportement envers l'azote de ce métal. Il ressort du travail le plus important, mais cependant relativement ancien de Antropoff [2] que les principales divergences proviennent de la pureté du calcium, en particulier de sa teneur en métaux alcalins et de la présence de traces d'oxygène dans l'azote. Par ailleurs, ces observations sont le plus souvent qualitatives et aucune étude cinétique approfondie n'a encore été consacrée à cette réaction.

Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre celle-ci en utilisant du calcium de haute pureté purifiée par bisublimation suivant le procédé Chaudron-Hérenguel [3]. L'influence des traces d'oxygène a été étudiée en comparant les cinétiques de nitruration par de l'azote industriel et par de l'azote chimique provenant de la décomposition thermique sous vide d'azothydrate de sodium. Enfin l'influence de la préparation des échantillons et en particulier de l'existence d'un film de préoxydation consécutif au polissage à l'air de la surface a été mise en évidence comme dans le cas de l'oxydation étudiée précédemment [4].

A température ambiante, le calcium ne réagit pas avec l'azote rigoureusement sec. La réaction est possible en présence d'azote humide et le métal se recouvre alors assez rapidement d'une couche sombre avec des traces blanches d'hydroxyde.

Avec l'azote sec la réaction débute vers 200°C mais la prise de poids reste faible jusque vers 500°C environ. La réaction est immédiate. Le calcium se recouvre dès le début de l'expérience d'une couche de nitrure bleu foncé à éclat métallique compacte et très adhérente qui ralentit considérablement la vitesse de la réaction. Cette pellicule protectrice reste très mince dans ce domaine de température, les prises de poids correspondantes étant inférieures à 10 mg/cm^2 pour plusieurs dizaines d'heures de réaction. Elle est d'une remarquable stabilité et ne se fissure pas comme nous l'avions constaté pour la couche d'oxyde au cours de l'oxydation [4]. Des expériences poursuivies pendant 280 h à 300°C, 185 h à 420°C et 50 h à 600°C n'ont pas montré de reprise de la réaction.

La vitesse de croissance de cette couche reste très faible jusqu'à 500°C environ, mais croît cependant progressivement avec la température. L'accélération de la réaction entre 350 et 450°C constatée par plusieurs auteurs n'est pas observée. Ceci confirme l'hypothèse d'Antropoff qui attribuait à des traces de sodium cette augmentation passagère de la réactivité dans le domaine de la réaction du calcium avec l'azote. En effet, le calcium utilisé dans nos essais est purifié par bisublimation, procédé qui comporte pratiquement une prédistillation au-dessous de 800°C ayant

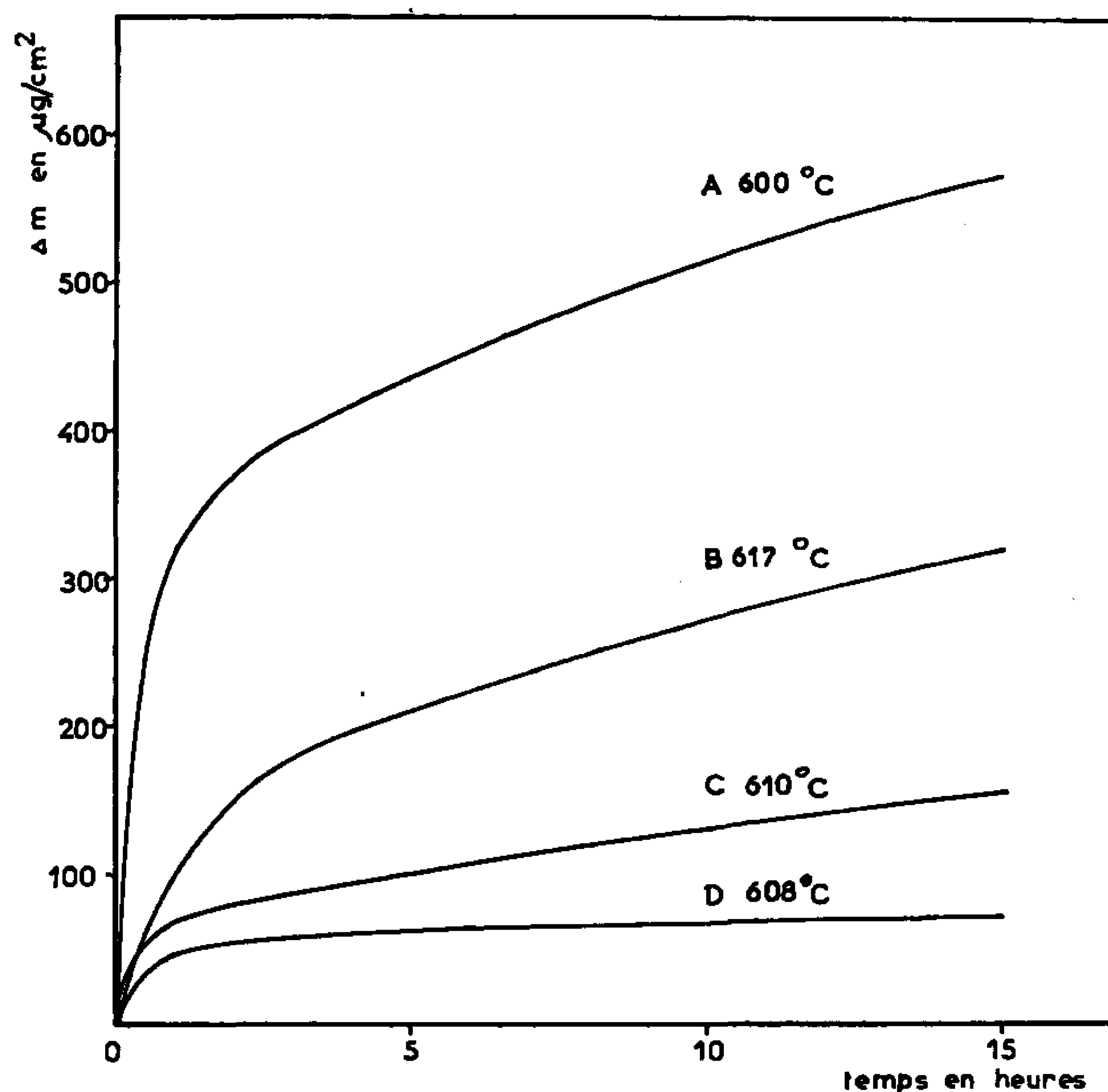


Fig. 1.

A, échantillon sublimé nitruré par azote pur;
B, échantillon non sublimé nitruré par azote pur;
C, échantillon sublimé nitruré par azote contenant des traces d'oxygène;
D, échantillon fortement préoxydé nitruré par azote pur.

pour but d'éliminer les métaux alcalins dont le métal purifié est absolument exempt.

L'examen des échantillons nitrurés montre que l'attaque n'est pas uniforme. La surface du calcium est couverte de taches de nitrure bleu juxtaposées à de larges zones noires plus ternes. Celles-ci sont dues à l'épaississement du film de préoxydation soit au cours de la mise en température de l'échantillon, soit par les traces d'oxygène que peut renfermer l'azote. L'existence de ce film qui est imperméable à l'azote diminue la vitesse globale de la nitruration par diminution de la surface d'attaque (*fig.* 1). Une forte préoxydation peut même conduire à une

inactivité apparente (*fig.* 1) du calcium envers l'azote, phénomène observé par plusieurs auteurs dont Ruff et Hartmann ([5]) qui en conclurent que le calcium ne réagissait avec l'azote que sous l'action de catalyseurs.

La présence de traces d'oxygène dans l'azote provenant de la distillation de l'air liquide produit le même effet de ralentissement de la vitesse, ainsi que le montre la comparaison avec la nitruration par de l'azote provenant de la décomposition d'azothydrate de sodium. Ceci corrobore

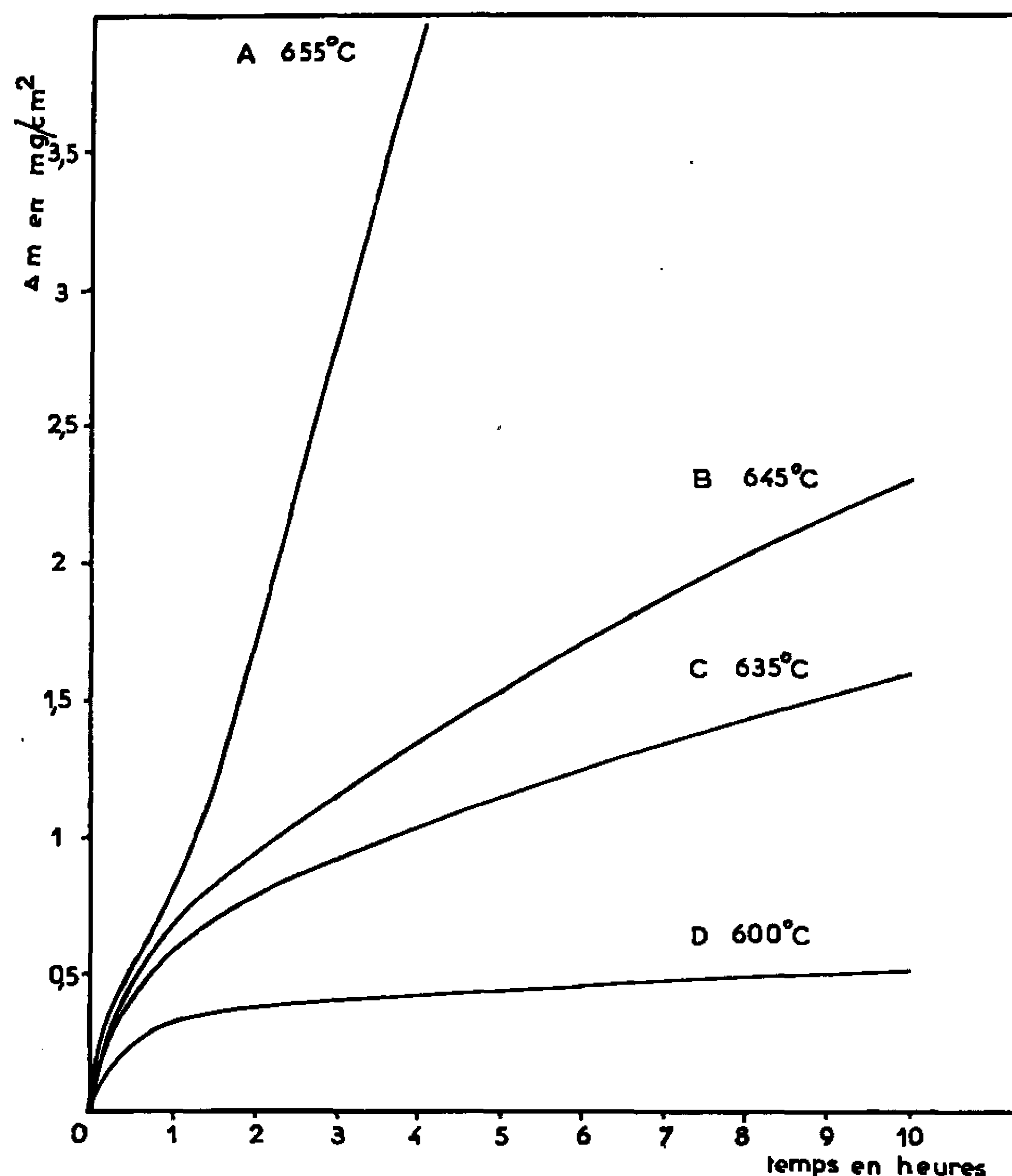


Fig. 2.

A, B, C et D, échantillons sublimés nitrurés par azote pur.

les observations de Antropoff pour la nitruration du calcium et de Frankenburger ([6]) pour celle du lithium par de l'azote de différentes puretés.

Afin d'éliminer ces influences au cours de l'étude cinétique proprement dite nous avons effectué celle-ci sur des échantillons ayant subi un traitement thermique préalable sous vide avec sublimation d'une couche superficielle de métal dans le but d'éliminer le film de préoxydation, technique déjà employée au cours de notre étude de l'oxydation du calcium, et avec de l'azote d'origine chimique.

Il est apparu alors deux domaines dans la cinétique de la réaction. Jusqu'à 650°C celle-ci suit un régime parabolique (*fig.* 2). La croissance

de la couche de nitrure procède donc par diffusion des ions métalliques à travers le réseau du nitrure formé. A partir de 650°C par contre, après une période initiale au cours de laquelle la vitesse commence par décroître la réaction suit un régime linéaire à vitesse plus grande. La couche formée est dans ce cas poreuse, ce qui est prévisible par la valeur inférieure à l'unité du coefficient d'expansion métal-nitrure et l'azote diffuse à l'état moléculaire jusqu'à l'interface métal-nitrure siège de la réaction. Ce changement dans la cinétique de la réaction correspond à la transformation allotropique du nitrure de calcium qui passe d'une structure quadratique à une structure cubique. La couleur de la couche de nitrure passe de bleu foncé à brun rouge. Cette étude permet ainsi de situer par ailleurs le point de transformation allotropique du nitrure aux environs de 650°C, température que les études précédentes [7] plaçaient sans précision dans le domaine 600-750°C.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

[1] MOISSAN, *Comptes rendus*, 127, 1898, p. 497.
[2] A. VON ANTROPOFF et E. GERMANN, *Z. Phys. Chem.*, 137, 1928, p. 209.
[3] G. CHAUDRON et J. HÉRENGUEL, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 771.
[4] J. AUBRY et R. STREIFF, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 833.
[5] O. RUFF et H. HARTMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 121, 1922, p. 167.
[6] W. FRANKENBURGER, *Z. Elektrochem.*, 32, 1926, p. 481.
[7] FRANCK, BREDIG et HOFFMANN, *Naturwissenschaften*, 18, 1933, p. 330.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du solide, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chélates simples et mixte du cuivre* (II) *avec la phénanthroline-*1.10 *et l'acide hydroxy-*8*-quinoléine sulfonique-*5. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Scharff** et **Michel R. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les méthodes potentiométriques classiques étant inopérantes dans le cas envisagé, les auteurs ont employé une électrode réversible à l'un des coordinats : la phénanthroline-1.10. La constante d'ionisation de l'ion phénanthrolinium ayant été déterminée, on a utilisé l'électrode mercure-nitrate de phénanthroline mercure (I) pour étudier le système simple cuivre (II)-phénanthroline, puis le système mixte cuivre (II)-phénanthroline-acide hydroxy-8-quinoléine sulfonique-5. La constante de stabilité du chélate mixte : $\log \beta_{11} = 20{,}73$.

Dans le cadre d'une étude de la chélation mixte, nous examinerons, dans la présente Note, les complexes simples formés par la phénanthroline-1.10 (Phen) d'une part, et par l'acide hydroxy-8-quinoléine sulfonique-5 (ou sulfoxine : H_2A) d'autre part, avec le cuivre (II); puis le complexe mixte formé par ces trois constituants.

Il est difficile d'étudier les complexes de la phénanthroline par la seule mesure du pH, car il se forme des espèces si stables que l'équilibre



$$M^{\nu+} + n\,H\,Phen^{+} \rightleftharpoons M(Phen)_n^{\nu+} + n\,H^{+}$$

est très déplacé vers la droite. D'autre part, nous avons constaté que l'emploi d'une électrode à amalgame de cuivre était également impossible car l'équilibre $Cu^{2+} + Cu \rightleftharpoons 2\,Cu^{+}$ est, lui aussi, déplacé vers la droite en présence de phénanthroline par suite de la formation de complexe cuivreux insoluble. Nous avons évité ces deux difficultés en utilisant une électrode de deuxième espèce réversible à la concentration en phénanthroline et déjà préconisée par Anderegg [1].

Toutes nos mesures sont faites à 25°C en milieu de force ionique 0,5 maintenue constante par du nitrate de sodium.

Les constantes d'ionisation. — La constante d'ionisation de l'ion phénanthrolinium est obtenue en neutralisant par la soude des solutions nitriques de phénanthroline. Les courbes de neutralisation permettent d'obtenir le nombre moyen $\overline{p}$ de protons liés à l'agent complexant et l'exploitation de la fonction $\overline{p} = f(-\log[H^{+}])$ conduit à un pK 5,03.

D'une façon analogue, on obtient les constantes d'ionisation K_2^{H} et K_1^{H} de la sulfoxine correspondant aux équilibres $H_2A \rightleftharpoons HA^{-} + H^{+}$ et $HA^{-} \rightleftharpoons A^{2-} + H^{+}$: pK_2^{H} 3,98 et pK_1^{H} 8,38.

L'électrode mercure-nitrate de phénanthroline-mercure (I). — La phénanthroline forme avec l'ion mercureux en solution nitrique un précipité blanc de composition $Hg_2Phen_2(NO_3)_2$. Nous avons redéterminé son produit de solubilité par titrage sous atmosphère d'azote des ions Hg_2^{2+} à pH 3 à l'aide d'une solution nitrique de phénanthroline. On suit le potentiel d'une

goutte de mercure par rapport à une électrode de référence. Après addition de deux moles de phénanthroline par $[Hg_2^{2+}]_T$, le potentiel subit une brusque variation et les calculs effectués après ce saut de potentiel permettent de déterminer le produit de solubilité

$$K_s = [Hg_2^{2+}][Phen]^2[NO_3^-]^2 = 10^{-23,20}.$$

Une électrode de mercure dans une suspension de nitrate de phénanthroline mercure (I) répond donc à la concentration en ions mercureux et aussi à la concentration en phénanthroline libre. Nous avons vérifié la réponse d'une telle électrode en ajoutant des quantités croissantes de soude dans une solution nitrique de phénanthroline contenant en suspension un précipité de $Hg_2Phen_2(NO_3)_2$. Le pK de l'ion phénanthrolinium permet de calculer pour chaque pH la quantité de phénanthroline libre présente dans la solution. La représentation graphique du potentiel de l'électrode de mercure en fonction de $-\log[Phen]$ donne une droite de pente conforme à la loi de Nernst pour des $pH < 4$, domaine dans lequel nos mesures sont effectuées.

Système cuivre (II)-*phénanthroline*-1.10. — A la solution de l'ion métallique et de sel mercureux, on ajoute la solution nitrique de phénanthroline en suivant le potentiel de l'électrode de mercure, le pH et la force ionique étant maintenus aux mêmes valeurs que pour le titrage des ions Hg_2^{2+} seuls. On remarque qu'on doit utiliser plus de phénanthroline pour atteindre un potentiel déterminé de l'électrode de mercure; cet excès représente la quantité de phénanthroline que le cuivre a fixée pour la formation des complexes : $[CuPhen^{2+}] + 2[CuPhen_2^{2+}]$. Il est alors possible d'obtenir le nombre de formation $\bar{n}$ et, d'après la courbe de formation ($\bar{n}$ en fonction de $-\log[Phen]$), les constantes de stabilité des espèces $CuPhen^{2+}$ pour laquelle $\log\beta_{10} = 9,16$ et $CuPhen_2^{2+}$ pour laquelle $\log\beta_{20} = 16,12$.

Système cuivre (II)-*acide hydroxy*-8-*quinoléine sulfonique*-5. — Nous avons, dans ce cas, confronté deux méthodes différentes : la méthode de Bjerrum ([2]) par neutralisation de solutions acides de cuivre (II) et de sulfoxine et la méthode graphique de Leden ([3]) par mesures simultanées du pH et du potentiel d'une électrode à amalgame de cuivre. En effet, les complexes formés dans ce cas sont très stables et il est difficile d'obtenir la partie de la courbe de formation correspondant à $\bar{n} < 1$ à moins d'augmenter, de façon importante, l'acidité initiale des solutions étudiées, ce qui a pour conséquence de rendre les déterminations moins précises. Les deux modes de calcul conduisant cependant à des résultats concordants : $\log\beta_{01} = 11,57$ et $\log\beta_{02} = 21,63$.

Enfin, signalons que l'utilisation de la méthode polarographique de Lingane ([4]) a montré, de façon indubitable, l'existence du complexe CuA_2^{2-} d'après le déplacement du potentiel de demi-vague en fonction de la concentration en sulfoxine mais que cette méthode ne nous permet pas

d'atteindre la valeur de $\log \beta_{02}$ du fait de la mauvaise réversibilité de la réaction d'électrode.

Système mixte cuivre (II)-*phénanthroline*-1.10-*acide hydroxy*-8-*quinoléine sulfonique*-5. — Nous avons déterminé la constante de stabilité

$$\beta_{11} = \frac{[\mathrm{CuA\,Phen}]}{[\mathrm{Cu}^{2+}][\mathrm{A}^{2-}][\mathrm{Phen}]}$$

du chélate mixte par des titrages analogues à ceux exécutés dans le cas du système simple cuivre (II)-phénanthroline, mais en utilisant des solutions contenant à la fois l'ion métallique, la sulfoxine et le sel mercureux dans des conditions toujours identiques de pH et de force ionique. L'excès de phénanthroline utilisé pour atteindre un potentiel déterminé de l'électrode de mercure représente maintenant non seulement la quantité de phénanthroline fixée par le cuivre pour la formation des chélates simples $\mathrm{Cu\,Phen}^{2+}$ et $\mathrm{Cu\,Phen}_2^{2+}$ mais aussi celle fixée pour la formation du chélate mixte CuAPhen. Cet excès de phénanthroline est donc équivalent à

$$[\mathrm{CuPhen}^{2+}] + 2[\mathrm{CuPhen}_2^{2+}] + [\mathrm{CuAPhen}].$$

L'utilisation simultanée de cette relation et de l'équation résultant de l'électroneutralité de la solution permet de calculer la constante β_{11} du complexe mixte. Pour trois rapports différents de réactifs engagés, la moyenne de nos déterminations s'établit à $\log \beta_{11} = 20{,}73$.

Si nous définissons alors la constante χ_{11} par la relation

$$\log \chi_{11} = 2 \log \beta_{11} - (\log \beta_{20} + \log \beta_{02}),$$

nous obtenons $\log \chi_{11} = 3{,}71$, valeur mettant en évidence un renforcement de la stabilité ionique résultant de la dissymétrie des chélates mixtes. Cette conclusion corrobore donc les résultats obtenus par Martin, Bonnet et R. A. Pâris [(5), (6)] dans des travaux antérieurs sur la chélation mixte.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 344.
(2) J. Bjerrum, *Metal ammine formation in aqueous solution*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
(3) I. Leden, *Z. Physik Chem.*, Leipzig, 188 A, 1941, p. 160.
(4) J. J. Lingane, *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 1.
(5) M. C. Bonnet et R. A. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 747.
(6) R. P. Martin et R. A. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3170.

(*Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du 11-Novembre, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une valence supérieure du curium en solution. Étude critique de l'oxydation par l'ozone.* Note (*) de Mme **Monique Pagès** et M. **René Demichelis**, présentée par M. Georges Champetier.

Des expériences ont été effectuées sur l'adsorption sur résine anionique traitée par l'ozone, du curium et du gadolinium. Elles montrent que l'ozone dégrade la résine anionique. Par conséquent, les déductions tirées par un autre auteur quant à l'oxydation du curium à la valence VI en solution se révèlent erronées.

Étant donné l'importance que présenterait la mise en évidence d'un état d'oxydation supérieur du curium en solution aqueuse, les résultats publiés par Akatsu [1] ont soulevé un certain intérêt.

Rappelons que cet auteur a mis en évidence une adsorption sur résine anionique du curium en solution acétique après traitement par l'ozone.

Les déterminations de coefficients de distribution qu'il a ainsi obtenues lui font croire à une oxydation des ions Cm^{+3} analogue à celle observée pour l'américium dans les mêmes conditions.

Cependant les spectres d'absorption obtenus par l'un de nous [2] à partir de solutions acétiques de ^{244}Cm ($> 10^{-3}$ M) ainsi « oxydé » n'ont pas permis de déceler la moindre modification par rapport au spectre de Cm (III). Cet échec pouvait être attribué à une instabilité du nouvel état d'oxydation et aux effets du rayonnement α de l'isotope utilisé.

Reprenant les expériences d'Akatsu afin de vérifier l'absence d'une éventuelle dégradation de la résine ou du tampon acétique par l'ozone, nous avons déterminé, dans différentes conditions, les coefficients de partage de ^{244}Cm et ^{153}Gd. Cette étude confirme les résultats précédemment publiés [1] mais infirme l'interprétation qui en a été faite.

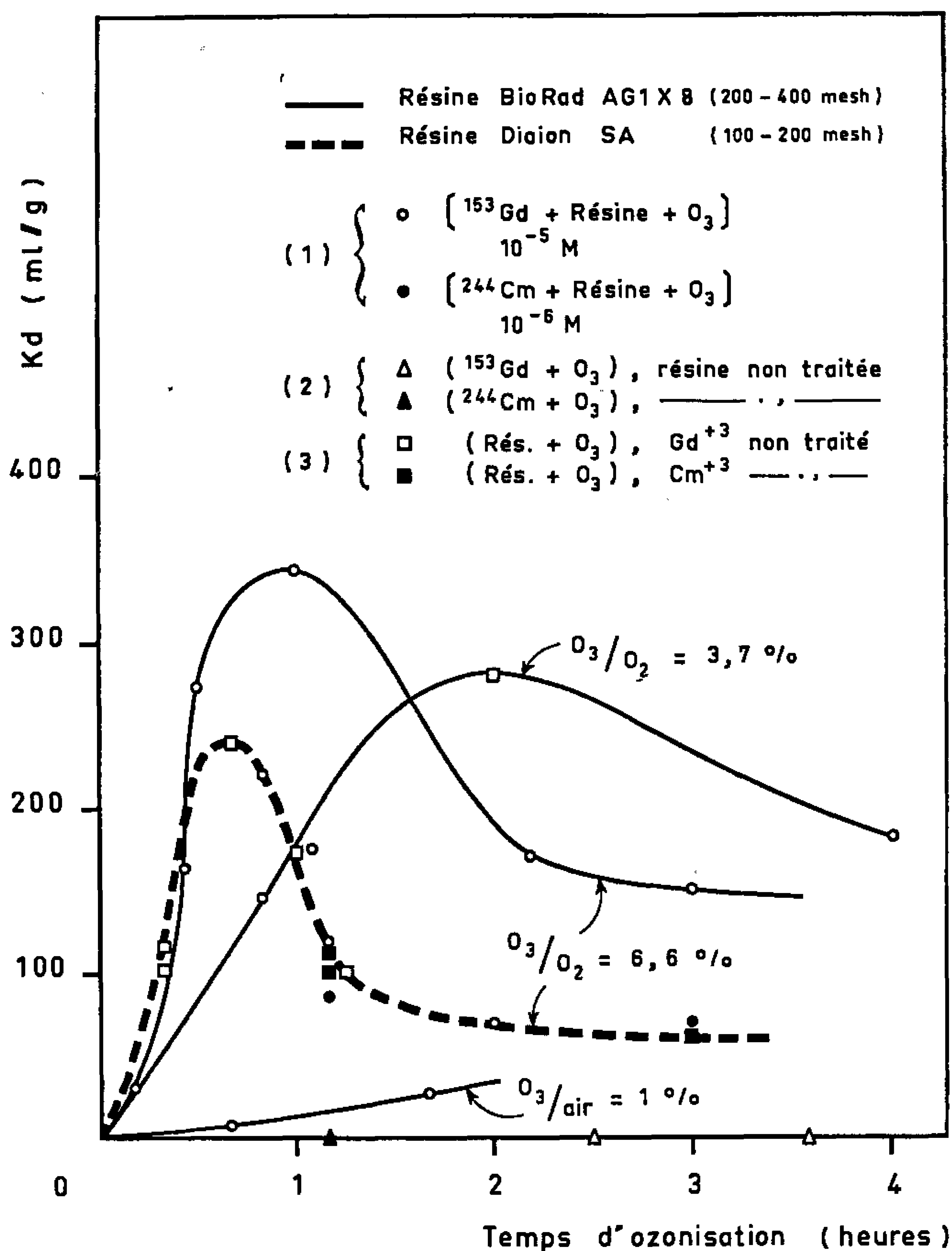
Nous avons mis en évidence les faits suivant :

1° Le passage, en présence de résine anionique, d'un courant d'oxygène ou d'air ozonisé dans une solution acétique de ^{244}Cm ($\leq 10^{-5}$ M) modifie en effet les coefficients de partage du curium mais aussi ceux du gadolinium (10^{-5} M). Cette élévation des valeurs de Kd (plus ou moins importante suivant les conditions d'ozonisation, *voir* figure), diminue puis disparaît par augmentation de la concentration des ions Cm [3] ou Gd.

2° L'adsorption reste par contre inchangée ($Kd_{Cm, Gd} < 3$) même après passage prolongé de O_3, si la résine n'est pas au contact direct de l'ozone. Le tampon acétique ne semble pas subir de dégradation, aucune modification de pH ($4{,}62 \pm 0{,}05$) n'a été observée au cours d'un balayage de 4 h ($O_3/O_2 = 8$ % en vol.).

3° Enfin une troisième série d'expériences montre que le traitement de la résine anionique seule, suffit à modifier l'adsorption ultérieure des ions trivalents Gd ou Cm.

Dans ce cas les déterminations de Kd ont été effectuées sur résine traitée par O_3 en milieu tampon acétique, puis lavée et centrifugée avant d'être mise au contact de la solution non ozonisée de Cm ou Gd. Les valeurs élevées de Kd ainsi obtenues sont identiques à celles de la première série d'expériences.



Variation des coefficients de partage de ^{244}Cm et ^{153}Gd entre la résine anionique « Biorad » ou « Diaion » et une solution tampon acétique [acétate] = 0,2 M; pH 4,60 ± 0,05, après passage d'un courant d'oxygène ozonisé (débit 1,8 l/h), dans :
(1) La solution tampon renfermant ^{244}Cm ou ^{153}Gd ($\leq 10^{-5}$M) et la résine en suspension;
(2) La solution renfermant seulement ^{244}Cm ou ^{153}Gd;
(3) La résine seule en suspension.

Ainsi tous les résultats obtenus au cours de ce travail (quelques-uns sont indiqués sur la figure) montrent qu'il n'y a pas oxydation de ^{244}Cm dans les conditions indiquées par J. Akatsu [4], mais dégradation de la résine anionique. Comme l'a suggéré B. B. Cunningham [5] le traitement par l'ozone semble créer dans la résine un petit nombre de groupements

ayant une forte affinité pour les ions trivalents. Cette nouvelle capacité d'échange est ainsi limitée et se trouve rapidement saturée. Elle n'est donc pas détectable aux concentrations plus élevées d'ions + 3 ($\geq 10^{-4}$ M), ce qui explique cette apparente contradiction entre certains résultats obtenus avec le gadolinium, l'europium [4] et le curium.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) J. Akatsu, *Radiochim. Acta*, 4, 1965, p. 58.

(2) M. Pagès, Essai effectué en novembre 1965 au Lawrence Rad. Lab. dans le groupe « Lanthanide and Actinide » dirigé par le Professeur B. B. Cunningham.

(3) ^{244}Cm a été mis à ma disposition, en France, par le Professeur G. Bouissières.

(4) Au moment où nous envoyons cette note pour publication nous prenons connaissance d'un court article paru dans *Radiochimica Acta* qui aboutit aux mêmes conclusions que les nôtres (K. W. Bagnall et J. F. Fasey, *Radiochim. Acta*, 5, 1966, p. 180).

(5) B. B. Cunningham, Communication privée.

(*Institut de Physique nucléaire, Laboratoire Curie,*
11, *rue Pierre Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la synthèse du tungstate de cobalt par réaction à l'état solide.* Note (*) de MM. **Vincent Perrichon**, **Henri Charcosset**, **Pierre Turlier** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

La réaction entre les oxydes CoO et WO_3 conduisant au tungstate $CoWO_4$ a lieu en plusieurs étapes. Chacune semble liée à un processus de diffusion particulier et se manifeste sur les diagrammes d'analyse thermique différentielle par un effet exothermique dont l'intensité varie avec la texture de l'oxyde de cobalt. Des effets secondaires apparaissent, attribuables aux réactifs.

Le tungstate de cobalt $CoWO_4$, catalyseur industriel de déshydrogénation et cyclisation d'hydrocarbures, est préparé soit par précipitation des sels de cobalt bivalents par les tungstates alcalins, soit par réaction en phase solide, selon le schéma



(1) $$CoO + WO_3 = CoWO_4.$$

L'étude de cette réaction, abordée par Batrakov ([1]), a été reprise en utilisant des produits purs et très divisés.

L'anhydride tungstique est un produit commercial dont la pureté, déterminée par dosage gravimétrique du tungstène, est de l'ordre de 99,5 %. Sa surface spécifique est de 11 m^2/g. La préparation de l'oxyde CoO est plus délicate car en présence d'oxygène, il se transforme rapidement en oxyde salin Co_3O_4 dès 100°C. Il est donc nécessaire d'opérer en atmosphère inerte. Quatre échantillons ont été utilisés. Le premier (I) est obtenu par décomposition de l'oxyde salin à 830°C sous un vide de 10^{-1} mm de mercure. Les trois autres proviennent respectivement de la décomposition du carbonate $CoCO_3$ à 480°C sous argon (II), à 400°C sous la même atmosphère (III), et à 430°C sous azote (IV). Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau I. La pureté est déterminée après dissolution acide par dosage complexométrique du cobalt. La teneur en oxyde salin est déduite du dosage de l'oxygène excédentaire par la méthode de Bunsen ([2]). Les surfaces spécifiques sont mesurées gravimétriquement par adsorption de krypton après désorption à 200°C sous vide.

TABLEAU I.

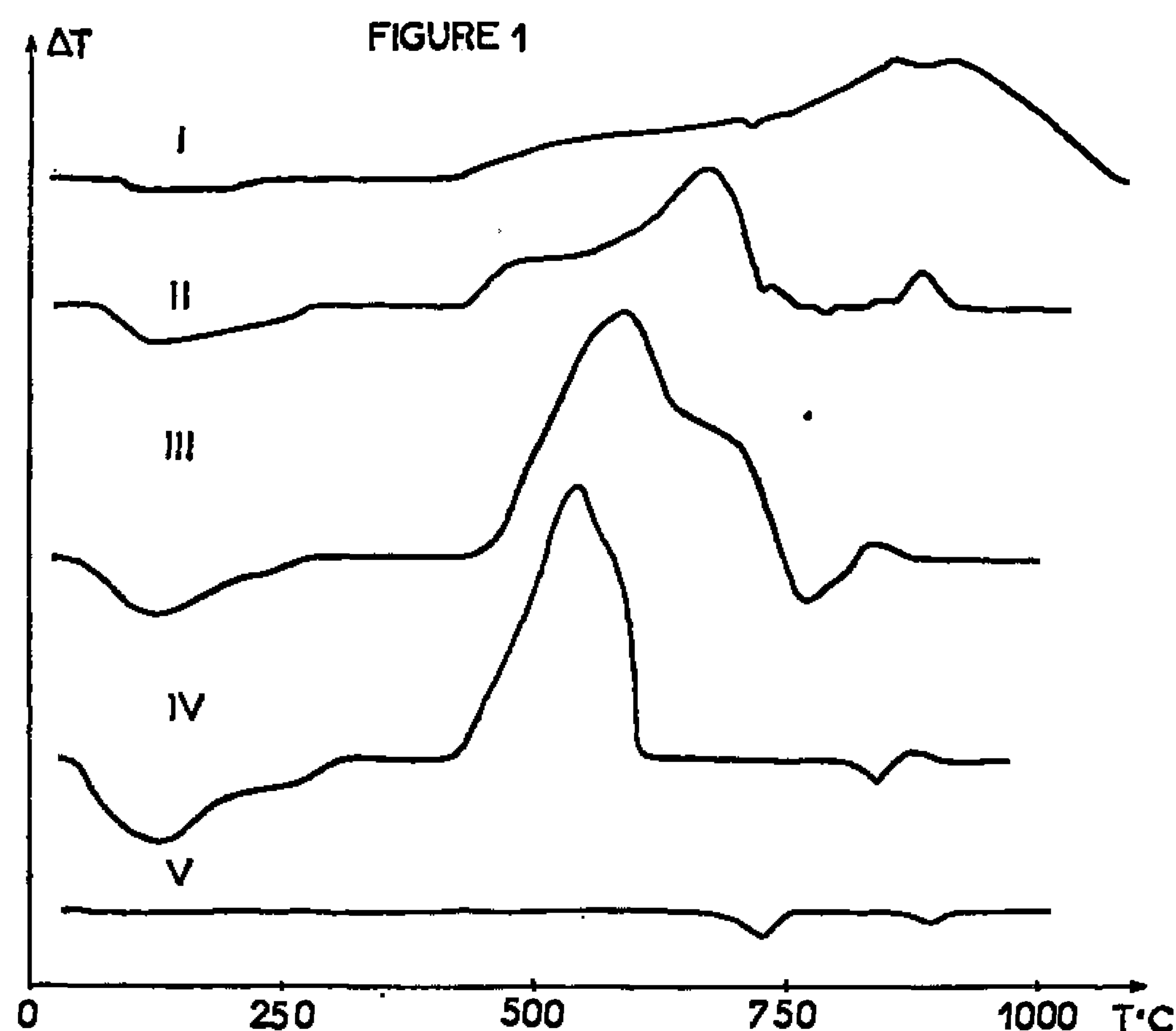
CoO n°	% CoO.	% Co_3O_4.	S (m^2/g).
I	98,1	0	0,4
II	97,2	1,4	1,7
III	96,6	1,7	7
IV	84,4	14,4	15

Il apparaît que la teneur en oxyde salin augmente avec l'état de dispersion, fait déjà observé par Silvent pour l'oxyde de nickel ([3]).

Par broyage avec le même anhydride tungstique en proportion stœchiométrique pendant 20 h ont été préparés quatre mélanges numérotés de I

à IV. Un broyeur en agate a été utilisé pour les échantillons I, II, IV, et un broyeur à boulets pour l'échantillon III, l'addition dans ce dernier cas d'éther ayant pour but d'accroître l'efficacité du broyage.

L'étude de la réaction en montée linéaire de température a été menée grâce à un appareil de semi-microanalyse thermique différentielle inspiré du montage de Bussière décrit par ailleurs [4]. Pour tous les essais, la vitesse de chauffage est de 10° par minute, la masse d'échantillon de 600 à 800 mg. L'échantillon témoin est du kieselguhr. L'atmosphère gazeuse devant être inerte, mais non réductrice, nous opérons sous courant d'argon U desséché par passage sur de l'anhydride phosphorique, puis dans un piège à carboglace. Toute possibilité de réaction des solides avec l'atmosphère est ainsi exclue.



L'analyse radiocristallographique de mélanges chauffés à 600, 760, 830 et 1000°C indique la formation du seul tungstate $CoWO_4$ dont le diagramme de diffraction est en accord avec les distances interréticulaires déduites des paramètres de maille publiés par Chapovalova et coll. [5]. Le tungstate $CoWO_4$ étant le seul composé ternaire du diagramme de phase Co-W-O à 1000°C [6], l'existence de méta- ou paratungstates de cobalt non décelés par diffraction X est très problématique et ne sera pas retenue par la suite.

La figure 1 reproduit les diagrammes d'analyse thermique obtenus pour les quatre mélanges et l'anhydride tungstique seul. Un premier effet endothermique entre 100 et 150°C, dont l'importance augmente avec la surface de l'oxyde CoO, est attribuable à la désorption.

Le début de la réaction exothermique (1) se situe toujours vers 425°C, température qui apparaît donc nécessaire pour donner aux ions une mobilité suffisante. Selon les mélanges, l'effet exothermique s'amplifie ensuite plus ou moins, et la position du pic principal correspondant au maximum de

vitesse de réaction est fonction de la surface initiale de l'oxyde CoO, La température de ce maximum passe en effet de 540° pour le mélange IV dans lequel l'oxyde CoO à une surface de 15 m²/g à 770° pour le mélange I où sa surface n'est que de 0,4 m²/g. Ceci paraît logique étant donné qu'une plus grande dispersion permet un meilleur contact intergranulaire, et en définitive une plus grande interface réactionnelle. D'autre part, l'état de division doit augmenter le nombre de défauts superficiels, favorables à la formation de germes et à la diffusion des réactifs.

La réaction se produit en plusieurs étapes, comme le montre en particulier la courbe II. Après un premier épaulement correspondant vraisemblablement à la réaction à l'interface CoO-WO_3 crée au cours du broyage, l'effet thermique principal est attribuable à un processus de diffusion intergranulaire à travers les premières couches, d'autant plus important que la dispersion est plus grande. Pour les grains les plus gros, les pics sont en effet plus étalés et d'intensité moindre. La diffusion en volume semble responsable de la troisième étape de la réaction. Un effet exothermique, inexistant sur les courbes III et IV devient net sur la courbe II à 880°C et très important sur la courbe I, entre 850 et 920°. Pour confirmer cette hypothèse, un échantillon de mélange II a été trempé à 770°C puis broyé de nouveau pendant 2 h de façon à renouveler l'interface réactionnelle et à remplacer la diffusion en volume par un processus de diffusion intergranulaire. Une analyse thermique effectuée après ce traitement montre effectivement que le dernier pic débute dès 700°C au lieu de 890°C. Or s'il s'agissait d'une réaction d'un composé intermédiaire, son seuil serait normalement inchangé par cette opération mécanique.

D'autre part, l'analyse chimique du mélange trempé à 770°C a été effectuée. L'extraction et le dosage de l'oxyde CoO libre suivie d'une opération analogue sur l'anhydride tungstique non combiné prouve que le tungstate formé à 770°C, contient des quantités de cobalt et de tungstène égales à moins de 5 % près. La présence éventuelle de para- ou métatungstate est donc de ce fait écartée.

Les autres pics observés doivent être attribués à des phénomènes secondaires. L'effet endothermique apparaissant entre 720 et 730°C sur les courbes I et II est faible, mais net et très reproductible. Apparaissant également avec l'anhydride tungstique seul (courbe V), il doit être lié à la transformation polymorphique de ce solide à 720°C, signalée par Foëx [7]. De même, le pic apparaissant vers 880° (courbe I) se retrouve (courbe V) et traduit la deuxième transformation allotropique de l'anhydride.

Le pic endothermique situé entre 770 et 840°C sur les courbes II, III et IV est peu reproductible et doit être lié à l'oxyde CoO. En effet, cet oxyde seul, en particulier l'oxyde n° 4, produit dans les mêmes conditions un effet analogue. La présence d'oxyde Co_3O_4 dans chacun des oxydes de départ et la possibilité d'oxydation de l'échantillon par les traces d'oxygène présentes dans l'appareil pendant le chauffage amènent à attribuer ce pic

à la décomposition de l'oxyde Co_3O_4 en oxyde CoO, à une température dépendant du produit et de la tension de vapeur d'oxygène dans l'appareil. L'analyse radiocristallographique de produits trempés avant et après le pic a permis effectivement de déceler la présence de l'oxyde Co_3O_4 dans le premier échantillon alors que ses raies ont disparu dans le deuxième, ce qui confirme bien l'hypothèse avancée. L'oxyde CoO issu de la décomposition de Co_3O_4 est certainement particulièrement réactif, selon les conceptions d'Hedvall, ce qui peut expliquer le léger effet exothermique nettement visible sur la courbe IV vers 880°C.

Il s'avère donc une fois de plus que l'étude des réactions entre solides ne conduit à des résultats simples et bien interprétables qu'en employant des réactifs de grande surface et très intimement mélangés. Ainsi pour la réaction de synthèse du tungstate de cobalt, plus la surface des réactifs est grande, plus l'effet thermique est rapide, alors que pour des surfaces plus faibles, différents processus de diffusion interviennent provoquant un effet thermique étalé, et compliqué par les transformations polymorphiques des réactifs.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

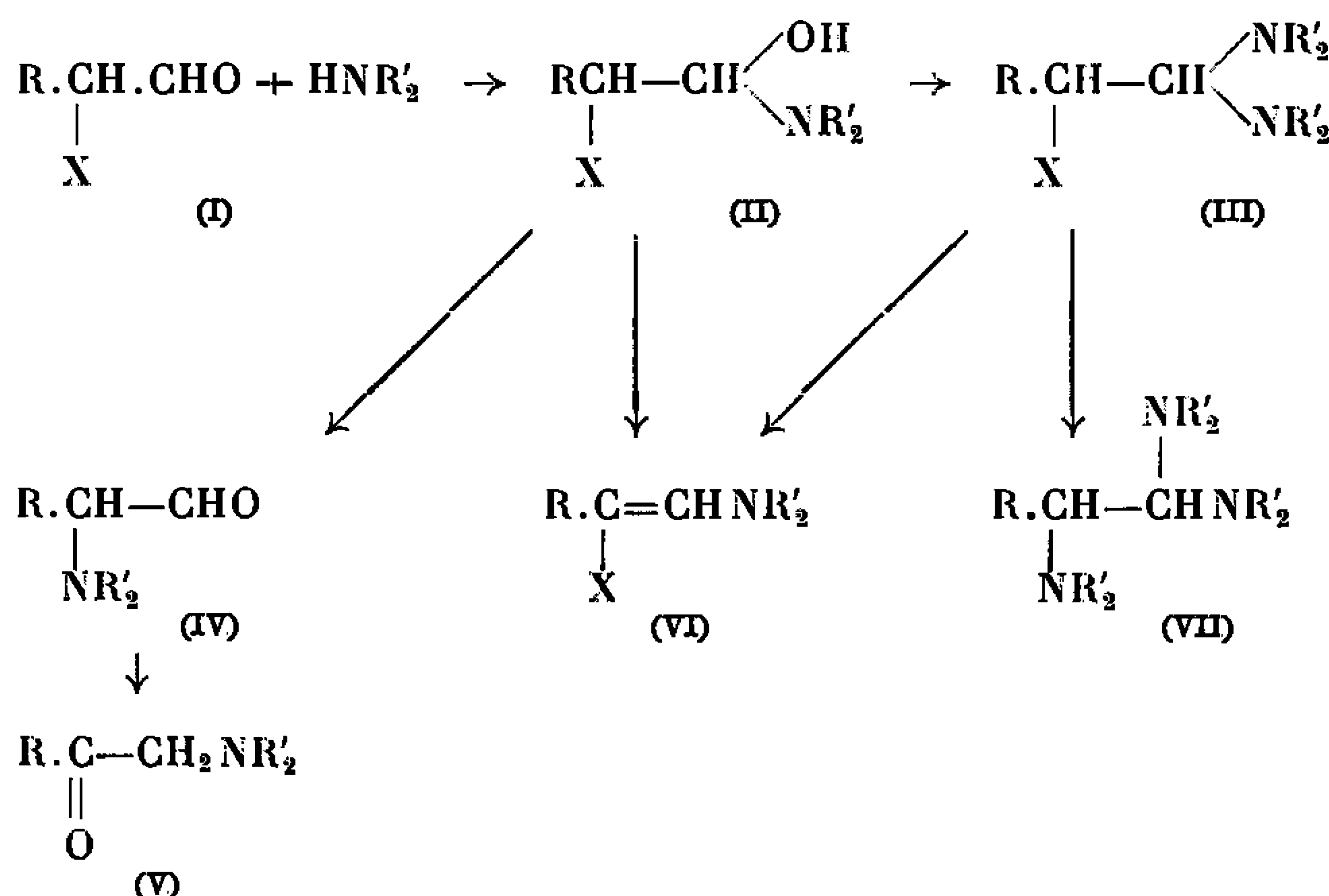
(1) N. A. Batrakov, *Sklar a Keramik*, 12, 1962, p. 147.
(2) D. A. Pantony et A. Siddiqi, *Talanta*, 9, 1962, p. 811.
(3) A. Silvent et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1305.
(4) D. Fouque, P. Fouilloux, P. Bussière, D. Weigel et M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1088.
(5) R. D. Chapovalova, N. P. Mikhaikova et Ya I. Guerassimov, *Zhur Fiz. Khim.*, 34, 1962, p. 2060.
(6) B. Phillips, L. Y. Chang et M. G. Scroger, *Technical Documentary Report* NO-ML-TDR, 64, 230, Part 1, 1964.
(7) G. Foëx, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 917; 228, 1949, p. 1335; 232, 1951, p. 2459.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aldéhydes α-fluorés : β-fluoroénamines.* Note (*) de MM. **Elias Elkik** et **Hamid Assadi-Far**, présentée par M. Paul Pascal.

La réaction des amines secondaires avec les aldéhydes α-fluorés conduit aux énamines β-fluorées de formule générale $R.CF{=}CH{-}NR'_2$ dont nous indiquons les principales caractéristiques physiques. Dans un cas particulier l'aminal $R.CHF.CH(NR'_2)_2$ a été isolé.

L'action d'une amine secondaire sur un aldéhyde α-halogéné (chloré ou bromé) permet difficilement d'isoler un hémiaminal (II) conservant l'halogène [1]. La réaction continue rapidement par expulsion de l'halogène et formation d'aminoaldéhyde (IV) ou d'aminocétone de transposition (V) [2]. L'aminal halogéné (III) n'a jamais été observé. En présence d'un excès d'amine on obtient une substitution de l'halogène et formation d'une triamine (VII) [3]. Les énamines β-halogénées (VI) dont on peut imaginer la formation à partir de l'hémiaminal (II), ou par l'intermédiaire de l'aminal (III), sont inconnues. Seules des énamines α, β-dichlorées ou trichlorées ont été signalées. On les a préparées à partir des amides [(4), (5)].



La mobilité du fluor en présence des réactifs nucléophiles étant en général nettement plus faible que celle des autres halogènes nous a incités à étudier la réaction des amines secondaires sur les aldéhydes α-fluorés.

Les aldéhydes utilisés ont été décrits précédemment [(6), (7)], sauf l'aldéhyde α-fluorophénylacétique, produit nouveau. Il a été obtenu par réduction de l'ester α-fluorophénylacétique par $LiAlH_4$ suivant la méthode indiquée en (7) avec un rendement de 50-60 %. C'est un liquide $É_1$ 48-50°, infrarouge, $\nu(C{=}O)$: 1730 cm^{-1}; ultraviolet (cyclohexane), $\lambda = 309$ mμ; D. N. P., F 115-117°.

La réaction des amines secondaires sur les aldéhydes β-fluorés (I : X = F) a été effectuée dans différents solvants en faisant varier la température et le rapport amine/aldéhyde.

Les résultats peuvent se résumer ainsi :

1° En opérant à la température ordinaire ou à chaud (reflux de l'éthanol), puis en distillant le mélange, le seul produit de réaction isolé a été l'énamine β-fluorée (VI : X = F).

Comme solvants nous avons utilisé l'éther, l'éther de pétrole, l'éthanol, ou un excès d'amine. Certaines réactions ont été effectuées par simple mélange de quantités stœchiométriques d'aldéhyde et d'amine, sans solvant. Les énamines ont été isolées par distillation. Les rendements obtenus ont été de l'ordre de 60 à 90 % par rapport à l'aldéhyde de départ (tableau).

	É (°C/mm Hg).	Rdt %.	Infrarouge ([a]) ν (C=C) (cm^{-1}).	Ultraviolet ([b]) λ (mμ).	$\varepsilon.10^{-3}$.
$C_3H_7.CF=CH-N\langle\ \ \rangle$	85-87/15	70	1700	220	10
$C_4H_9.CF=CH-N\langle\ \ \rangle$	106-108/15	80	1700	220	10
$C_5H_{11}.CF=CH-N\langle\ \ \rangle$	116-118/13	90	1700	220	10
$C_6H_5-CF=CH-N\langle\ \ \rangle$	88/0,1	60	1670	307, 230	24, 12
$C_3H_7-CF=CH-N\langle\ \ \rangle O$ ...	105-107/24	70	1705-1710	220	9
$C_4H_9-CF=CH-N\langle\ \ \rangle O$ ...	114-116/18	80	1705-1710	220	9
$C_5H_{11}-CF=CH-N\langle\ \ \rangle O$ ...	125-127/18	80	1705-1710	220	9
$C_3H_7-CF=CH-N\langle\ \ ]$	94-96/12	60	1700-1705	227	8,3
$C_4H_9-CF=CH-N\langle\ \ ]$	100-102/15	60	1700-1705	227	11,6
$C_5H_{11}-CF=CH-N\langle\ \ ]$	114-116/15	60	1700-1705	227	10

([a]) dans CCl_4 ; ([b]) dans cyclohexane.

2° En vue d'isoler les produits des étapes intermédiaires de formation de l'énamine : hémiaminal (II) et aminal (III) nous avons fait agir sur 1 mole de fluoroheptanal, 1 ou 2 moles de morpholine à — 50°.

Seul l'aminal (III) a pu être isolé, après évaporation vers 0° sous 1 mm de mercure des produits volatils de cette réaction, sous forme de solide blanc se liquéfiant à la température ordinaire.

Il a été identifié par son analyse (C, H, F, N). Son spectre infrarouge ne présente pas de bandes OH, C=O, ou C=C. A la distillation il se décompose en morpholine et énamine (VI).

β-fluoroénamines. — Les énamines ont été identifiées par leurs spectres ultraviolet, infrarouge et de R. M. N.

Leur analyse a fourni des valeurs correctes pour C, H, F et N.

En infrarouge, la bande correspondant à la double liaison $>C=C(-)-F$, se trouve à 1700-1710 cm^{-1} pour R : aliphatique et à 1670 cm^{-1} pour R : phényl (dans CCl_4). Par rapport aux énamines non fluorées correspondantes cette bande est déplacée de 40 cm^{-1} environ vers les hautes fréquences. Un tel déplacement dû au fluor vinylique a déjà été signalé [(8), (9)].

En ultraviolet, dans le cyclohexane, on observe pour R : aliphatique une bande d'absorption assez large centrée sur 220 mμ avec un ε de l'ordre de 10 000; pour $R = \Phi$: deux bandes d'absorption, pour $= 307$ mμ ($\varepsilon = 24\,000$) et $\lambda = 230$ mμ, $\varepsilon = 12\,000$).

En R. M. N., on trouve pour le proton vinylique deux doublets correspondants aux couplages J_{H-F} dans $(R)(F)C=C(N<)(H)$ et qu'on peut attribuer aux isomères *cis* et *trans* (entre H et F).

Ces spectres de R. M. N. du proton seront décrits ultérieurement en même temps que les spectres de R. M. N. du fluor actuellement en cours d'étude.

Les énamines fluorées s'hydrolysent moins facilement que les énamines simples correspondantes. Une étude quantitative est en cours.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) P. DUHAMEL et J. CANTACUZÈNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1843.
(2) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 657.
(3) A. KIRRMANN et L. et P. DUHAMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.
(4) A. J. SPEZIALE et R. C. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 903 et 909.
(5) A. J. SPEZIALE et L. R. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1868.
(6) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2254.
(7) E. ELKIK et H. ASSADI-FAR, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 763.
(8) L. J. BELLAMY, *The I. R. Specira of complex molecules*, Methuen, 1958, p. 42.
(9) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2258.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au C. N. R. S.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le rôle du solvant dans l'aminolyse de dérivés halogénés.* Note (*) de MM. **Michel Kerfanto** et **Bernard Bariou**, présentée par M. Georges Champetier.

On fait réagir la triéthylamine et la morpholine sur l'α-bromo nitro-4 toluène dans différents solvants. On conclut, en utilisant en outre des mesures antérieures, que c'est essentiellement le couple amine-solvant qui détermine la cinétique de la réaction.

Le problème du rôle du solvant dans les réactions d'amines sur des dérivés halogénés semble très complexe. De nombreux chercheurs ont cherché à relier de façon quantitative certaines données physiques à la cinétique des réactions en solution. Il s'avère qu'il est difficile de séparer rigoureusement les facteurs qui, *a priori*, semblent devoir influer sur la vitesse de réaction : constante diélectrique, moment dipolaire, caractère acidobasique, etc.

Récemment, Lassau ([1]), en étudiant une réaction de Menschutkin, fut amené à conclure que le facteur important n'était pas la constante diélectrique du solvant, mais le moment dipolaire local, permanent ou induit, de ce dernier; d'autre part, il met en évidence l'additivité des dipôles, dans une même molécule de solvant, ceci dans la mesure où ils n'interfèrent pas entre eux.

Dans une étude comparable, nous avons recherché l'effet du solvant sur la cinétique de la réaction d'une amine tertiaire (triéthylamine) ou d'une amine secondaire (morpholine) sur l'α-bromo nitro-4 toluène. Nous avons d'abord vérifié que, dans les conditions imposées, la réaction était une substitution nucléophile du second ordre, dont la cinétique était commandée par l'attaque du dérivé bromé par l'amine.

Les constantes de vitesse ont été mesurées à l'aide de trois techniques différentes : dosage volumétrique par le nitrate d'argent de l'ion halogénure libéré; dosage spectrophotométrique ultraviolette par mesure de la variation de l'absorption due au composé halogéné; dosage conductimétrique par mesure de la variation de la conductivité du bromure formé, ceci dans le cas des solvants polaires. Les deux dernières méthodes de dosage ont pu être contrôlées l'une par l'autre.

Suivant la technique utilisée, les valeurs de la concentration initiale en α-bromo nitro-4 toluène s'échelonnent entre 0,01 (dosage volumétrique) et 10^{-4} mole/l (spectrophotométrie) tandis que les valeurs de la concentration en amine varient de 0,3 (spectrophotométrie, conductimétrie) à 0,02 mole/l (dosage volumétrique). En conséquence, les mesures nous ont permis d'atteindre, soit la constante du second ordre directement, soit la pseudo-constante du premier ordre; dans ce dernier cas, on extrapole à une concentration nulle en amine.

La précision sur la mesure des constantes est de l'ordre de 2 % pour la spectrophotométrie et la conductimétrie, et de l'ordre de 5 % pour le dosage par précipitation.

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau I, où k_2 est la constante du second ordre.

TABLEAU I.

Solvant.	$10^3 k_2$ (l.mole^{-1}.s^{-1}). Réaction A (*).	Réaction B (*).
Nitrométhane	101	7
Acétonitrile	85	2,65
Propionitrile	47,3	–
Acétone	30	0,55
Méthyléthylcétone	24	0,36
Dichloro-1.2 éthane	3,55	–
Dichlorométhane	1,40	0,90
Chloro-2 butane	~ 0,39	–
Chloroforme	0,22	0,325
Éthanol	2,20	~0,06
Benzène	0,18	–
Toluène	0,10	–
Acétophénone	34,4	–
Dioxane	3,1	–
Acétate d'éthyle	5,45	–
Éther éthylique	~ 0,05	–

(*) Réaction A : action de la morpholine; température : 19,7°C.
Réaction B : action de la triéthylamine; température : 20°C.

Si, dans un plan, on porte le logarithme de la constante de vitesse du deuxième ordre en fonction de la constante diélectrique, dans le cas de la réaction A, on constate que les points correspondant aux huit premiers solvants se placent approximativement sur une courbe, bien que ces solvants présentent des fonctions très variées. Les autres solvants, qui présentent des points distribués dans le plan, sont, d'une part, les composés hydroxylés et les dérivés benzéniques, connus pour avoir des effets spécifiques très marqués sur ce type de réaction ([2]), d'autre part, les solvants de faible constante diélectrique et à caractère donneur (dioxane, acétate d'éthyle, éther), ce qui n'est pas inattendu si l'on considère que dans ce cas les effets spécifiques du solvant masquent aisément les effets de la constante diélectrique. On pourrait donc penser que la courbe établie pour les huit premiers solvants définit l'effet diélectrique à l'exclusion de tout effet spécifique de solvant, et ceci d'autant mieux que, si l'on porte $\log k_2$ en fonction de $(D-1)/(2D+1)$, on obtient une droite conformément à la théorie de Laidler et Eyring ([3]).

Si nous essayons de tracer cette même courbe dans le cas de la réaction B, nous aboutissons à un échec : les points correspondant à des solvants comme le nitrométhane, l'acétonitrile, l'acétone, ou le dichlorométhane, sont éparpillés dans le plan.

D'un autre point de vue, si l'on compare les valeurs de la constante de vitesse dans un même solvant, pour les deux réactions A et B, on constate que le rapport k_A/k_B varie de 54 (acétone) à 0,67 (chloroforme), ce qui indique que les amines secondaires montrent une activité renforcée dans les solvants donneurs, et que les amines tertiaires sont plus réactives dans des solvants tels que le dichlorométhane et le chloroforme; ces résultats sont en accord avec ceux de Pearson et Vogelsong [4], concernant la basicité des amines dans différents solvants.

Enfin, si l'on porte dans un plan le logarithme de la constante de vitesse de la réaction A dans un solvant donné en fonction du logarithme de la constante de vitesse de la réaction B dans le même solvant, on obtient des points éparpillés. Par contre, si l'on compare de la même façon la réaction B à la réaction réalisée par Lassau (action de la tri-(*n*-propyl)-amine sur l'iodure de méthyle à 20°C), on obtient pratiquement une droite pour l'ensemble des solvants; or il s'agit cette fois de deux amines très voisines (triéthylamine et tripropylamine) réagissant sur des composés très différents (α-bromo nitro-4 toluène et iodure de méthyle).

Ceci nous amène à conclure que c'est avant tout le couple amine-solvant qui détermine principalement la cinétique de la réaction lorsque, comme c'est le cas dans les réactions envisagées ici, le substrat électrophile n'a pas un caractère acide marqué. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris de réaliser des mesures en faisant varier, d'une part, le caractère nucléophile de l'amine, et d'autre part, le substrat électrophile.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) C. LASSAU, *Thèse de doctorat*, Université de Louvain, 1964.
(2) Y. POCKER, *Progress in Reaction Kineties*, Pergamon Press, 1, 1961, p. 220.
(3) K. J. LAIDLER et H. EYRING, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 39, 1940, p. 303.
(4) R. G. PEARSON et D. C. VOGELSONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1038.

(*Service des Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-glucosylation de la naringénine : Synthèse de l'hémiphloïne.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Andrée Durix**, présentée par M. Georges Champetier.

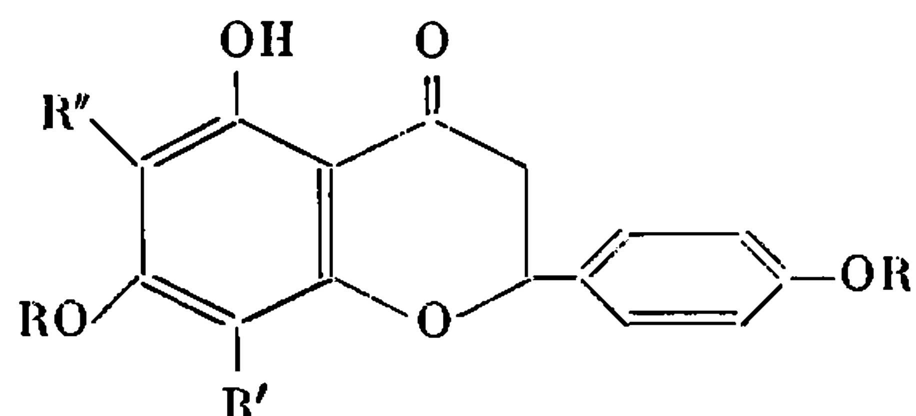
L'action de l'acétobromoglucose sur la naringénine dans le *n*-butanol en présence de *n*-butylate et d'iodure de sodium permet d'obtenir, après hydrolyse acide et chromatographies sur polyamide et sur papier, une substance de propriétés chromatographiques et spectrales identiques à l'hémiphloïne naturelle, c'est-à-dire la β-D-glucopyranosyl-6 naringénine.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions montré que l'action de l'acétobromoglucose sur l'acacétine (dihydroxy-5.7 méthoxy-4' flavone) en présence de méthylate de sodium, dans les conditions où les dihydroxy-5.7 flavones subissent une C-alcoylation en position 6, donne naissance à l'isocytisoside (glucosyl-6 acacétine), produit d'isomérisation acide du cytisoside (glucosyl-8 acacétine) extrait du Cytise (*Cytisus laburnum* L.) ([2]).

Ayant ainsi mis en évidence la possibilité d'une C-glucosylation des dihydroxy-5.7 flavones, nous l'avons utilisée pour la synthèse d'autres C-glucosylflavones naturelles : saponarétine (glucosyl-6 trihydroxy-5.7.4' flavone) et homo-orientine (glucosyl-6 tétrahydroxy-5.7.3'.4' flavone), que nous avons décrite dans une publication préliminaire ([3]).

Nous avons cette fois étudié l'application de la même réaction à la naringénine (trihydroxy-5.7.4' flavanone) (I) du fait de l'existence à l'état naturel de C-glucosides de cette flavanone. Hillis et Carle ([4]) ont en effet isolé de l'exsudat d'*Eucalyptus hemiphloia* l'hémiphloïne et l'isohémiphloïne, pour lesquelles les structures respectives de la β-D-glucopyranosyl-6 naringénine (II) et de la β-D-glucopyranosyl-8 naringénine (III) ont été proposées, puis confirmées par examen des spectres de résonance magnétique nucléaire ([5]).

D'autre part, Goel, Jain et Seshadri ([6]) avaient montré que la méthylation de la naringénine par l'iodure de méthyle en présence de potasse méthanolique pouvait conduire à la C-méthyl-6 di-O-méthyl-7.4' naringénine (IV).



(I) R = R′ = R″ = H
(II) R = R′ = H, R″ = β-D-glucopyranosyl
(III) R = R″ = H, R′ = β-D-glucopyranosyl
(IV) R = R″ = CH_3, R′ = H

Nous pouvions donc espérer obtenir une C-glucosylation de la naringénine en utilisant les conditions opératoires que nous avions décrites ([3]) pour les dihydroxy-5.7 flavones, c'est-à-dire dans le méthanol en présence de méthylate de sodium. C'est effectivement ce que l'expérience nous a montré, puisque la présence d'hémiphloïne a pu être mise en évidence par chromatographie, mais la formation abondante de produits de décomposition au cours de l'hydrolyse acide nécessaire à la destruction des O-glucosides nous a conduits à réaliser la condensation au sein du *n*-butanol. Il est ainsi possible d'éliminer par lavage à l'eau, avant l'hydrolyse acide les produits de réaction de l'acétobromoglucose avec le solvant.

Mode opératoire. — A une solution de 0,7 g (30 mmol) de sodium dans 70 cm^3 de *n*-butanol, on ajoute 1,4 g (5 mmol) de naringénine racémique et 150 mg d'iodure de sodium, puis, sous agitation magnétique à la température ordinaire, 12,6 g (30 mmol) d'acétobromoglucose par petites portions en 4 h. On poursuit l'agitation 24 h et ajoute 50 cm^3 d'eau. Après décantation, la couche butanolique est lavée trois fois par 20 cm^3 d'eau, puis évaporée à sec sous vide. Le résidu est repris par un mélange de 50 cm^3 de HCl 4 N et de 50 cm^3 de méthanol et porté au reflux pendant 5 h. Après évaporation du méthanol et séparation de la naringénine précipitée, la solution acide est passée sur une colonne de polyamide (40 cm^3) qui est ensuite lavée à l'eau jusqu'à neutralité (700 cm^3 environ), puis éluée par un mélange méthanol-eau (1 : 1) (300 cm^3 environ). L'éluat hydrométhanolique est évaporé à sec et le résidu chromatographié sur papier « Whatman n° 3 » dans l'acide acétique 5 %. L'examen en lumière ultraviolette fait apparaître trois taches brunes principales de R_f 0,13, 0,58 et 0,71, correspondant respectivement à la naringénine, l'isohémiphloïne et l'hémiphloïne témoins. Elles donnent toutes une coloration rouge avec la benzidine diazotée et une coloration magenta avec BH_4K-HCl, caractéristique des flavanones ([7]).

Le produit de trois condensations naringénine-acétobromoglucose est alors appliqué sur des feuilles de papier « Whatman n° 3 » et les bandes de R_f 0,71 sont découpées et éluées par l'éthanol 50 %. L'éluat est évaporé à sec, repris par 2 cm^3 de méthanol 5 % à chaud et chromatographié sur une colonne de polyamide (5 cm^3). On élue par 10 cm^3 d'eau, puis 40 cm^3 de méthanol 30 % en recueillant des fractions de 4 cm^3, qui sont examinées par chromatographie sur plaques de gel de silice. Les fractions 5 à 10 sont réunies et évaporées à sec. Le résidu (12 mg) donne, après plusieurs recristallisations dans l'eau, 6 mg de fines aiguilles incolores dont la comparaison avec un échantillon d'hémiphloïne naturelle ([8]) montre l'identité des caractéristiques chromatographiques et spectrales. R_f (Whatman n° 1) : 0,68 (CH_3COOH 5 %); 0,75 (CH_3COOH 15 %); 0,77 (CH_3COOH 30 %); 0,64 (*n*-butanol-acide acétique-eau 4 : 1 : 5). Spectre ultraviolet : λ_{max} 293 mμ, inflexion à 330 mμ (éthanol); 255 et 332 mμ (éthanol +

CH_3COONa); 310 et 375 mμ (éthanol + $AlCl_3$). Les spectres infrarouges (KBr) sont superposables : ν_{OH} 3 330 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ 1645 cm^{-1}. Cependant le pouvoir rotatoire et le point de fusion du produit synthétique sont inférieurs à ceux du produit naturel : $[\alpha]_D + 33^\circ 4$ ($c = 0{,}112$) au lieu de $+ 39^\circ{,}3$ ($c = 0{,}108$) dans le mélange eau-acétone (1 : 1), F (microscope) 194-197° au lieu de 203-205°. Le point de fusion du mélange est 192-194°. Ces différences proviennent sans doute du fait que la naringénine racémique utilisée peut conduire à deux glucosides-6 diastéréoisomères.

Il ne nous a pas été possible d'isoler l'isohémiphloïne pure à partir de l'éluat des bandes de R_f 0,58, en raison de la faible quantité de produit obtenu et de la présence d'hémiphloïne.

En conclusion, la C-glucosylation de la naringénine s'effectue principalement, sinon exclusivement, sur la position 6, comme dans le cas des dihydroxy-5.7 flavones.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) J. Chopin, M. L. Bouillant et A. Durix, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4850.
(2) R. Paris, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443.
(3) J. Chopin, A. Durix et M. L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.
(4) *Aust. J. Chem.*, 16, 1963, p. 147.
(5) W. E. Hillis et D. H. S. Horn, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 531.
(6) *Proc. Indian Acad. Sc.*, 48 A, 1958, p. 180.
(7) R. M. Horowitz, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1733.
(8) Dû au Docteur Hillis.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Lyon,*
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organocadmiens sur les aldéhydes.*
Note (*) de M. **Georges Soussan**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours de leur condensation avec les aldéhydes, les organocadmiens conduisent plus facilement que les magnésiens à une réaction secondaire de l'aldéhyde sur l'alcoolate. Cette réaction, du type Meerwein-Verley-Ponndorf, peut dans certaines conditions devenir la réaction principale.

C'est seulement tout récemment [(1), (2)] qu'il a été montré que les organocadmiens usuels réagissent sur les aldéhydes, la réaction conduisant principalement à l'alcool secondaire dans des conditions seulement un peu moins aisées qu'avec les magnésiens. Les réactions secondaires déjà signalées dans le cas des organomagnésiens sont toutefois possibles, et notamment une réaction d'oxydoréduction du type Meerwein-Verley-Ponndorf [(3), (4)]. Divers travaux en cours dans notre laboratoire l'ont également mis en évidence [(5), (6)].

Notre étude a pour but d'examiner dans quelle mesure la réaction principale d'addition peut être plus ou moins déplacée vers cette dernière réaction, selon :

1° la nature du cadmien (tableau I);

2° la quantité d'aldéhyde (tableau II);

3° la nature de l'aldéhyde (tableau III).

Les résultats ont été également comparés avec ceux correspondant aux magnésiens dans des conditions opératoires identiques (tableau II).

Les cadmiens ont été généralement préparés à partir des magnésiens correspondants en utilisant 1/2 mole + 10 % de $CdBr_2$ pour 1 mole de magnésien dosé, de concentration 1,7 N dans l'éther. L'addition de l'aldéhyde en solution dans l'éther est réalisée à 5° et a été suivie d'un reflux de 1 h. Après hydrolyse (avec HCl 10 % + glace) et extraction à l'éther, on distille et les différentes fractions sont analysées par chromatographie en phase vapeur. Les produits sont identifiés par comparaison avec les composés de références (temps de rétention, spectres infrarouge et R. M. N.).

Les produits isolés, résumés dans les tableaux ci-dessous correspondent :

— à l'alcool secondaire (A), produit normal d'addition;

— à l'alcool primaire (B), et à la cétone (C), résultant de l'oxydoréduction;

— éventuellement à l'alcool tertiaire (D), d'addition sur la cétone précédente.

Ces divers résultats appellent les remarques suivantes :

1° Les conditions opératoires étant identiques, les cadmiens donnent plus facilement la réaction d'oxydoréduction que les magnésiens (tableau II).

TABLEAU I.

Aldéhyde : (n) C_3H_7CHO (*).

Cadmien. (R —) =	Rendements en produits obtenus (%) (par rapport au cadmien). (A).	(B).	(C).	(D).
(a) CH_3—	40	53	37	8
(b) (n) C_3H_7—	20	55	50	–
(c) C_6H_5—	40	20	17	2

(*) Ces réactions ont été faites en utilisant un excès de 25 % d'aldéhyde par rapport au cadmien.

TABLEAU II.

Aldéhyde : (n) C_3H_7CHO.
Cadmien : R = (n) C_3H_7—.
Magnésien : R = (n) C_3H_7—.

Nombre de moles d'aldéhyde pour 1 mole d'organométalique.	Rendements en produits obtenus (%) (par rapport au cadmien). (A).	(B).	(C).	(D).
(a) 0,75	45 (86) (*)	15 (1)	13 (1)	–
(b) 1	45 (86)	17 (1)	16 (1)	–
(c) 1,25	20 (70)	55 (17)	50 (14)	–
(d) 2	4 (35)	75 (58)	65 (50)	7 (5)

(*) Les nombres ( ) indiquent les rendements obtenus avec les magnésiens.

TABLEAU III.

Cadmien : R = (n) C_3H_7—.

Aldéhydes (*).	Rendements en produits obtenus (%) (par rapport au cadmien). (A).	(B).	(C).	(D).
(a) CH_3CHO	50	28	25	1
(b) (n) C_3H_7CHO	20	55	50	–
(c) C_6H_5CHO	86	1	1	–

(*) Ces réactions ont été faites en utilisant un excès de 25 % d'aldéhyde par rapport au cadmien.

On peut penser que celle-ci traduit principalement la moindre réactivité des cadmiens, laissant l'aldéhyde non encore attaqué plus longtemps en présence de l'alcoolate.

2° La nature du cadmien influe aussi sur le cours de la réaction mais de façon beaucoup moins sensible que celle de l'aldéhyde (tableau I).

3° L'excès d'aldéhyde favorise la réaction d'oxydoréduction (tableau II).

L'oxydoréduction existe déjà sensiblement si l'aldéhyde est en quantité équimoléculaire par rapport au cadmien II (*b*). Même, un léger déficit en aldéhyde ne modifie que très peu la situation II (*a*). Par contre, la

réaction d'oxydoréduction augmente très vite si l'aldéhyde est en excès, et devient prépondérante pour une proportion double, accentuant la différence avec les magnésiens II (*c*), II (*d*).

4° Les produits B et C sont toujours en proportion voisine, confirmant leur origine d'oxydoréduction (alcoolate + aldéhyde).

5° D, est en quantité négligeable en raison de son origine : action éventuelle du cadmien sur la cétone C, réaction généralement difficile comme on sait [7].

6° Enfin, la nature de l'aldéhyde semble jouer un rôle prépondérant (tableau III). D'une façon générale, le benzaldéhyde est beaucoup moins sensible à la réaction d'oxydoréduction, que les aldéhydes aliphatiques. Ceci peut s'interpréter comme traduisant une réaction plus rapide du benzaldéhyde sur le cadmien, diminuant les risques d'oxydoréduction.

C'est ainsi, par exemple, que si l'on compare les deux réactions :

a. action de l'aldéhyde butyrique sur le cadmien ($R = C_6H_5$—);

b. action de l'aldéhyde benzoïque sur le cadmien ($R = (n)\, C_3H_7$—), elles conduisent respectivement à des rendements de 20 % pour la première et 1 % pour la seconde, en produits d'oxydoréduction, et ceci, bien que l'alcoolate intermédiaire qu'on peut considérer comme responsable de l'oxydoréduction, soit identique dans les deux réactions choisies.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) S. Kollonitsch, *Nature*, 188, 1960, p. 140.

(2) E. Henry-Basch, F. Huet, B. Marx et P. Fréon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3694.

(3) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard Réactions of non metallic substances*, Prentice-Hall Inc., New-York, 1954, p. 158.

(4) R. Hamelin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1081.

(5) E. Henry-Basch, F. Huet, J. Michel, B. Marx, G. Emptoz, H. Coudane et et P. Fréon, Communication orale du 25 septembre 1965, à Orsay, Société chimique de France.

(6) F. Huet, Publication à paraître.

(7) E. Henry-Basch, J. Michel et P. Fréon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5809. L. Le Guilly, J. Chenault et F. Tatibouët, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6634.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Bâtiment 411, *Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Friedel et Crafts entre le diméthoxy-3.3' biphényle et le chlorure de benzoyle.* Note (*) de M. **Henri Técher**, Mme **Annick Philippe** et M. **Marcel Pesson**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

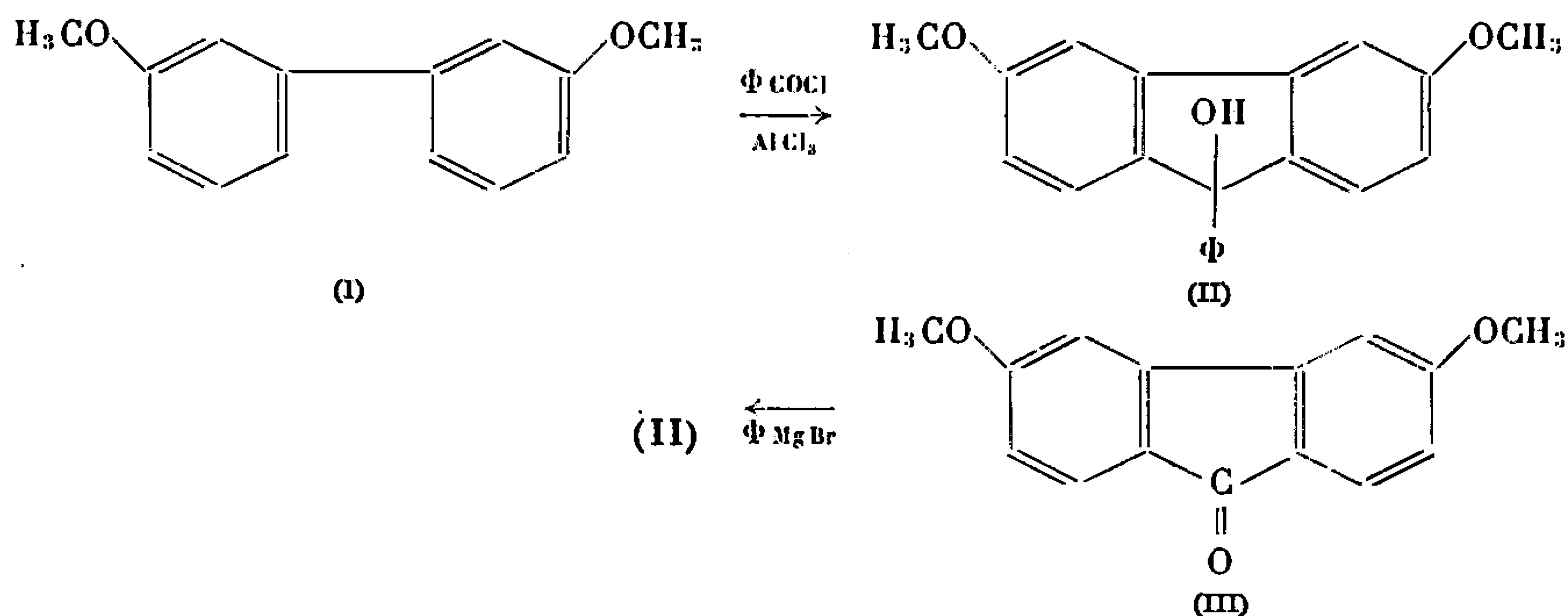
La réaction conduit principalement au diméthoxy-3.6 phényl-9 fluorènol-9, dont la structure, proposée par d'autres auteurs, sur la base de données spectrales, est confirmée par voie chimique.

Récemment, Campbell et Scott (1) ont montré que, en présence de chlorure stannique, la condensation du chlorure de benzoyle et du diméthoxy-3.3' biphényle (I) conduit à un alcool tertiaire auquel les auteurs, se fondant sur l'étude des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire, attribuent la structure du diméthoxy-3.6 phényl-9 fluorènol-9 (II).

Ces faits nous amènent à publier les résultats de travaux au cours desquels, nous avons précisé la structure du carbinol (II) par voie chimique.

Dans le chlorure d'éthylène, en présence de $AlCl_3$ (1 mole), (I) (1 mole) et le chlorure de benzoyle (1 mole) conduisent à un mélange de produits d'où l'on isole (Rdt 30 %) une substance solide, F 180° (2) (benzène-hexane), dont l'analyse ($C_{21}H_{18}O_3$, calculé %, C 79,22; H 5,70; trouvé %, C 79,19; H 5,65) et les constantes physiques sont en bon accord avec celles du produit décrit par les auteurs anglais.

Le spectre infrarouge (nujol) montre la présence d'une fonction alcool (3 440 cm^{-1}). Les bandes d'absorption à 800 cm^{-1} (doublet), 840 cm^{-1} et 1160-1170 cm^{-1} (doublet) sont en faveur de l'existence de cycles aromatiques substitués en 1-2-4.



L'hydrogénolyse aisée de la fonction alcool, en présence de charbon palladié à 5 %, conduit à un dérivé diméthoxylé F 151° (heptane), dont l'analyse et la détermination de la masse moléculaire sont en bon accord avec la formule $C_{21}H_{18}O_2$ (calculé %, C 83,42; H 6,00; OCH_3 20,52;

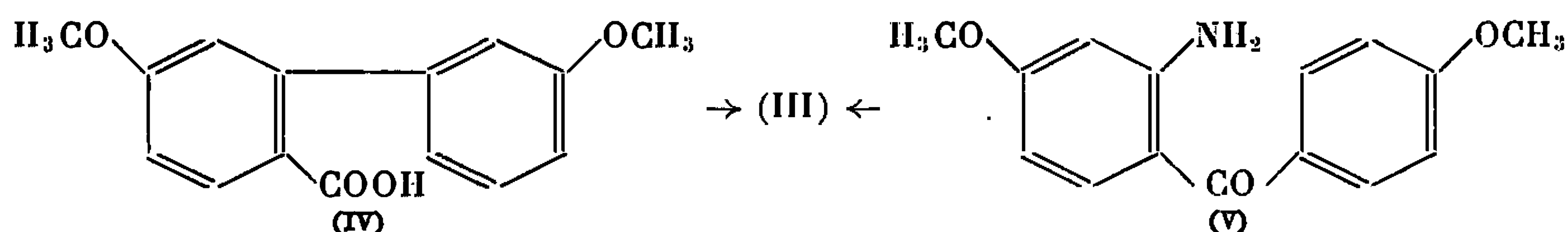
trouvé %, C 83,68; H 6,13; OCH_3 20,12). Spectre infrarouge (KBr) : doublets intenses à 790-800, 845-850 et 1160-1165 cm^{-1}.

Ces résultats nous ont amenés à envisager comme structure la plus probable pour le carbinol, celle du diméthoxy-3.6 fluorénol-9 (II).

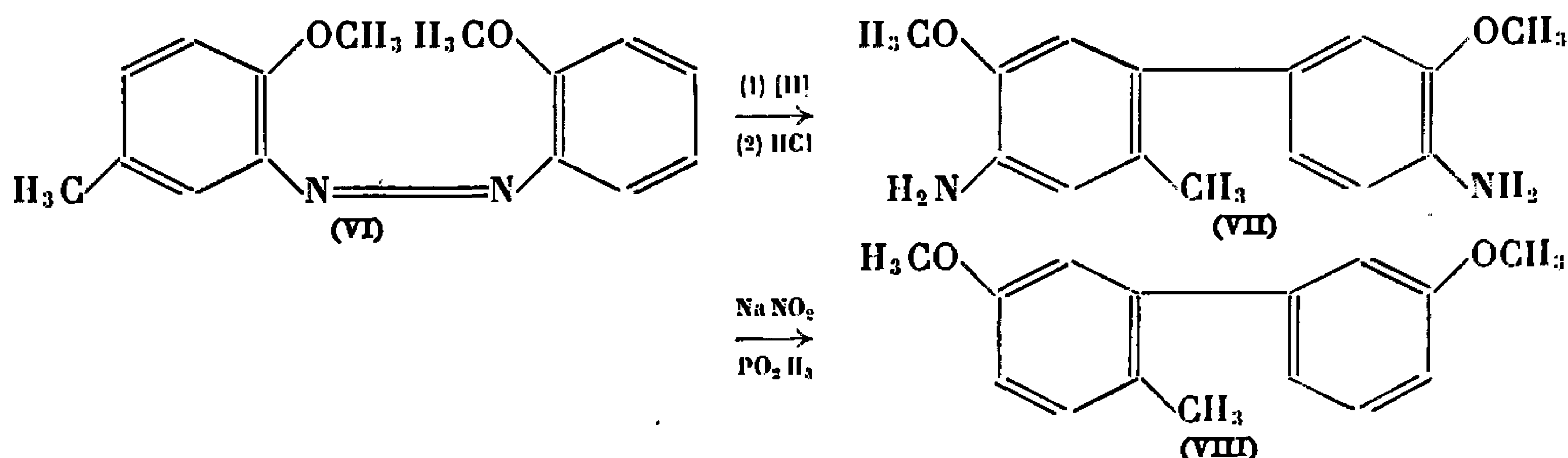
L'alcool (II) a été obtenu (Rdt 75 %) par action du bromure de phénylmagnésium sur la diméthoxy-3.6 fluorénone (III) : le produit est identique (point de fusion mélangé, spectre infrarouge) avec le carbinol résultant de la réaction de Friedel et Crafts.

Non encore décrite à notre connaissance, la cétone (III), F 148° ($C_{15}H_{12}O_3$, calculé %, C 74,99; H 5,03; trouvé %, C 74,96; H 5,14), ν(C=O) (nujol) 1700 cm^{-1}, oxime, F 283°, a été préparée par cyclisation de l'acide (méthoxy-3′ phényl-)2 anisique (IV), soit par l'intermédiaire du chlorure d'acide et de $AlCl_3$ (Rdt 95 %), soit directement par l'acide polyphosphorique (Rdt 91 %).

L'action activante du groupe méthoxy-3′ de (IV) portant sur les sommets 2′ et 6′, la cyclisation peut, en principe, conduire à deux fluorénones. La structure de la cétone (III) a été prouvée sans ambiguïté par application de la réaction de Ullmann à l'amino-2 diméthoxy-4.4′ benzophénone (V) :



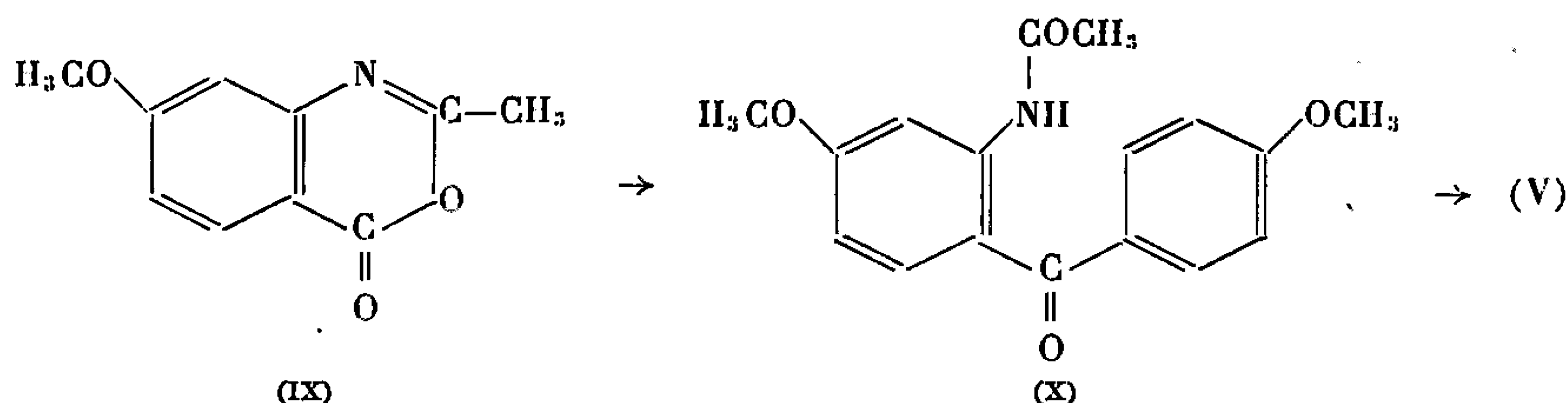
L'acide (IV) a été obtenu par les réactions suivantes : la méthylation du dérivé sodé de l'hydroxy-2 méthyl-5 méthoxy-2′ azobenzène ([2]) par le sulfate de méthyle, difficile en milieux aqueux, donne de bons résultats dans le diméthylsulfoxyde; elle conduit (Rdt 98 %) au diméthoxy-2.2′ méthyl-5 azobenzène (VI), F 85° (hexane) ($C_{15}H_{16}N_2O_2$, calculé %, C 70,29; H 6,29; N 10,93; trouvé %, C 70,12; H 6,45; N 11,01). La réduction ménagée de (VI) (N_2H_4, H_2O/Ni Raney), conduit à un hydrazoïque dont la transposition benzidinique (HCl 2 N) donne la méthyl-2 diméthoxy-3′,5 benzidine (VII) (Rdt 64 %), F 145° (éthanol) ($C_{15}H_{18}N_2O_2$, calculé %, C 69,74; H 7,02; N 10,85; trouvé %, C 69,93; H 7,20; N 10,78). Le méthyl-2 diméthoxy-3′ 5 biphényle (VIII), liquide $É_{0,4}$ 143°, n_D^{25} 1,5849 ($C_{15}H_{16}O_2$, calculé %, C 78,92; H 7,06; OCH_3 27,18; trouvé %, C 79,20; H 7,23;



OCH_3 27,30) est obtenu (Rdt 84 %) par diazotation réductrice (H_3PO_2) de (VII). L'oxydation permanganique de (VIII) en milieu pyridinique aqueux à chaud fournit (Rdt 83 %) l'acide (IV), F 134° (benzène/hexane) ($C_{15}H_{14}O_4$, calculé %, C 69,75; H 5,46; trouvé %, C 69,85; H 5,39), sel de benzylthiouronium, F 154°, amide F 124°; anilide F 168°.

La cétone (V) a été préparée par les réactions suivantes :

L'action de l'anhydride acétique sur l'acide méthoxy-4 anthranilique donne la méthyl-2 méthoxy-7 benzoxazol-1.3 one-4 (IX), F 127° (benzène/hexane) ($C_{10}H_9NO_3$, calculé %, N 7,33; trouvé %, N 7,15) qui, par addition ménagée du bromure de *p*-méthoxyphénylmagnésium, fournit (Rdt 37 %) l'acétylamino-2 diméthoxy-4.4′ benzophénone (X), F 106° (AcOEt/hexane) ($C_{17}H_{17}NO_4$, calculé %, C 68,21; H 5,73; N 4,68; trouvé %, C 68,27; H 5,90; N 4,72).



L'hydrolyse de (X) conduit (Rdt 62 %) à (V), F 92° (éther/hexane) ($C_{15}H_{15}NO_3$, calculé %, C 70,02; H 5,88; N 5,44; trouvé %, C 69,80; H 6,05; N 5,37).

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(1) N. Campbell et A. H. Scott, *J. Chem. Soc.*, 1956, C, p. 1050.

(2) Les points de fusions sont déterminés au bloc Kofler.

(3) T. Kaneniwa, *Ann. Rept. Fac. Kanazawa Univer.*, 6, 1956, p. 54; *Chem. Absl.*, 51, 1957, p. 4297 *b*.

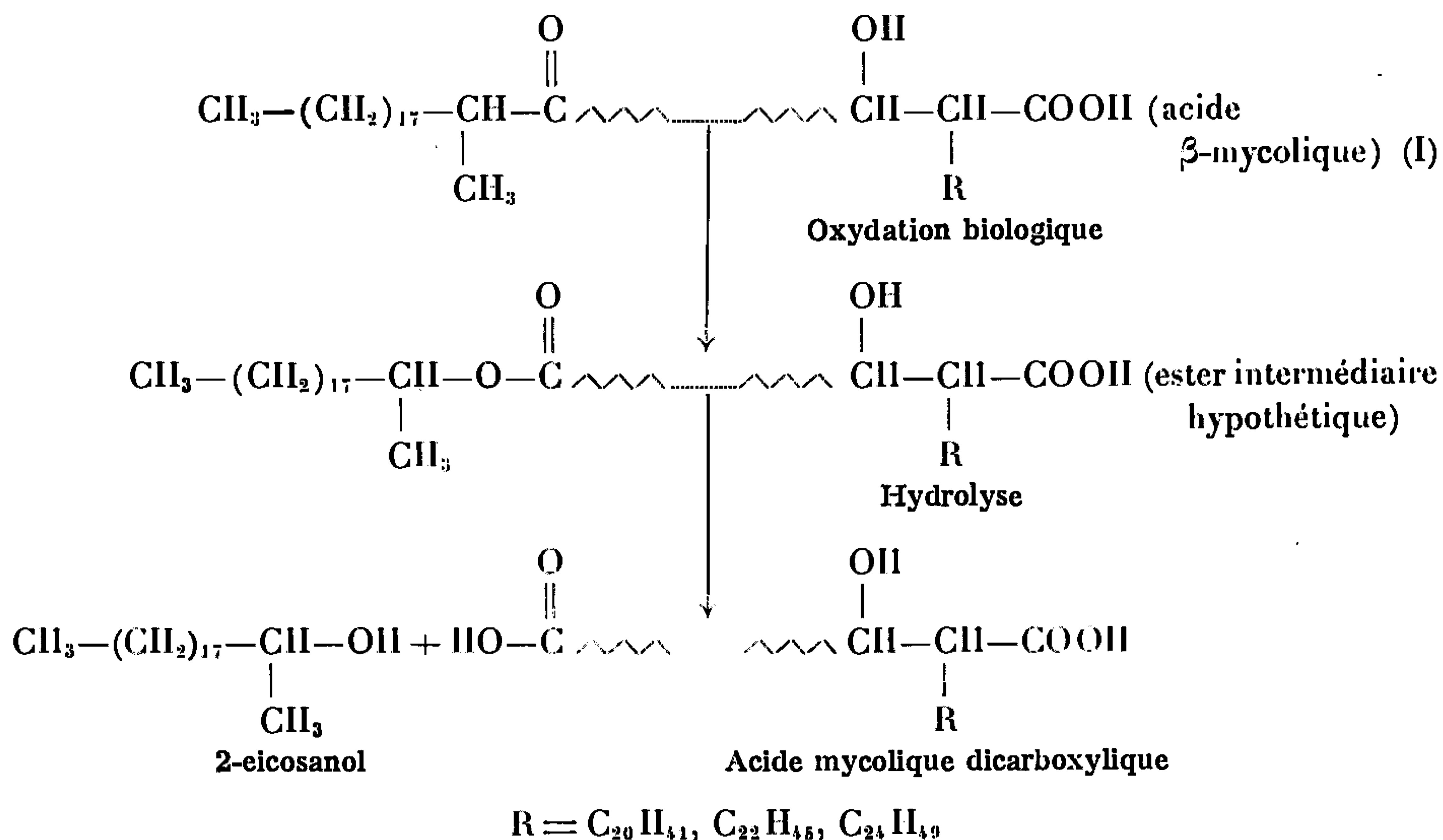
(*Laboratoire Roger Bellon,*
159, *avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure des acides mycoliques dicarboxyliques insaturés isolés de* Mycobacterium phlei. Note (*) de Mmes **Judith Markovits**, **Françoise Pinte** et M. **Abol-Hassan Étémadi**, présentée par M. Jean Roche.

Les acides mycoliques dicarboxyliques insaturés isolés de *M. phlei* ont les structures (III) et (IV); les termes principaux ont les formules brutes $C_{57}H_{110}O_5$, $C_{58}H_{112}O_5$ et $C_{59}H_{114}O_5$ [1].

L'existence d'acides mycoliques dicarboxyliques dans les lipides de Mycobactéries a été signalée depuis longtemps [[2] à [6]], mais leur structure et leur origine ont échappé aux chercheurs : des formules brutes telles que $C_{88}H_{176}O_6$ [2], $C_{76}H_{148}O_6$ [3], $C_{68}H_{132}O_6$ [4], $C_{84}H_{164}O_6$ et $C_{84}H_{166}O_6$ [5] leur ont été attribuées.

Ayant établi quelques structures d'acides α-mycoliques [[7] à [9]] et déterminé la structure partielle (I) pour les acides β-mycoliques [10] de quelques espèces de Mycobactéries et tenant compte de la présence de méthyl-carbinols tels que le 2-eicosanol dans les lipides de ces micro-organismes, nous nous sommes demandés si les acides mycoliques dicarboxyliques ne devaient pas être considérés comme les produits d'oxydation des acides β-mycoliques et nous avons écrit [9b] et [11].

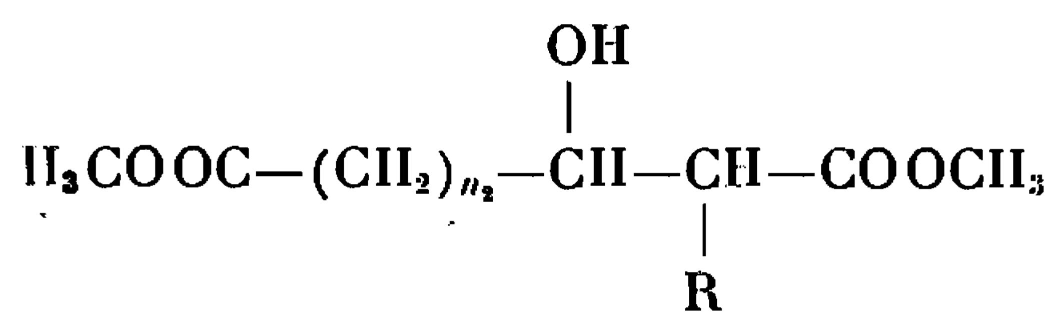


Si notre hypothèse de biogenèse était exacte, deux corollaires devraient être vérifiés : *a.* le groupement méthyle des méthyl-carbinols devrait provenir de la méthionine; *b.* les acides mycoliques dicarboxyliques

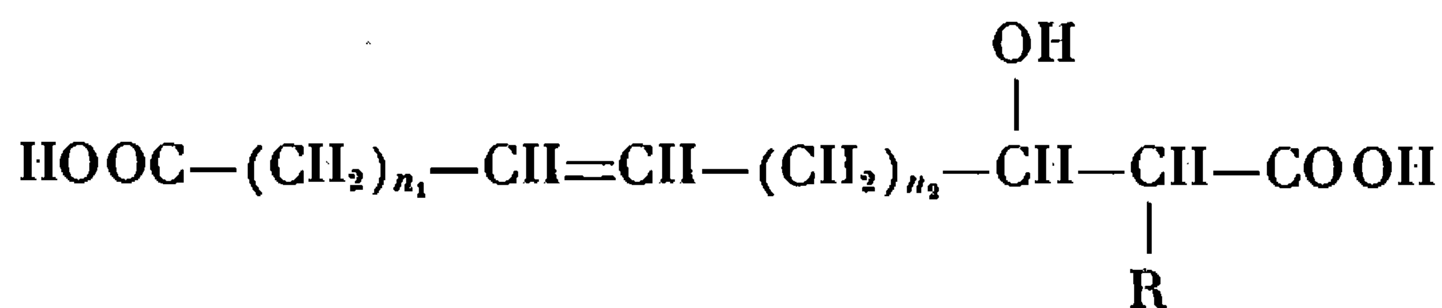
devraient présenter autant d'atomes de carbone de moins par rapport aux acides β-mycoliques que les méthyl-carbinols en contiennent.

Or, nous avons montré l'exactitude du premier point [([9b]) et ([11])] et dans des études sur les acides dicarboxyliques de *M. avium*, nous avons établi la véracité du deuxième [([12]), *voir* aussi, ([13])].

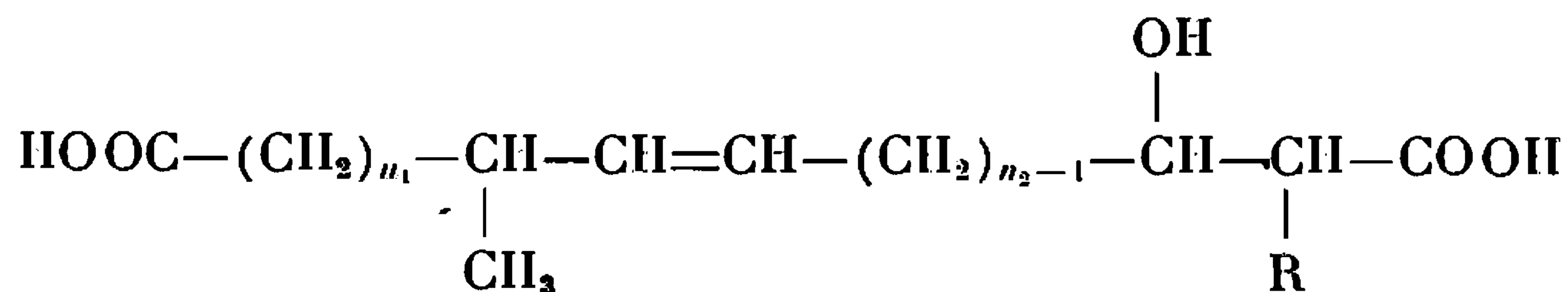
Dans cette Note nous présentons la structure des acides mycoliques dicarboxyliques monoinsaturés isolés de *M. phlei*. Les esters méthyliques de ces acides, F 43-45°, $[\alpha]_D + 4°,3$ ($CHCl_3$) [$C_{60}H_{116}O_5$ (calculé %, C 78,60; H 12,66; trouvé %, C 78,45; H 12,63)], ont été isolés par des techniques déjà décrites ([11]) et séparés des représentants portant un cycle propanique par chromatographie sur gel de silice imprégné de $AgNO_3$ ([14]). L'étude de leur spectre infrarouge dans la région des OH et des carbonyles ([9]) permet d'attribuer la configuration *thréo* aux centres asymétriques en positions 2 et 3 et révèle leur nature dicarboxylique ([15]). Le spectre de R. M. N. montre l'existence de deux carboxyles (deux signaux de protons du groupement méthyle ester à 215 et 219 c/s), d'une double liaison (triplet centré à 315 c/s) et d'un groupement méthyle secondairedetype $R.CH_3-CH-CH=CH-$ ([9a]). Néanmoins, on remarque la faiblesse relative des bandes de ce groupement méthyle. Le spectre de masse montre une série de pics à *m/e* 824 à 908. Les pics de tous les homologues existent; les pics les plus importants sont à *m/e* 852, 866 et 880. Ces pics sont à M — 50 pour les esters méthyliques dicarboxyliques monoinsaturés de formules brutes ... $C_{59}H_{114}O_5$, $C_{60}H_{116}O_5$ et $C_{61}H_{118}O_5$ .... Les pics moléculaires des esters de pyrolyse se trouvent à *m/e* 354 et 382. Dans la région des masses des aldéhydes, on trouve des pics à *m/e* 516 et 517, 530 et 531, 544 et 545; ces pics sont à M — 32 et M — 31 pour des aldéhydes ω-esters monoinsaturés de formules brutes $C_{36}H_{68}O_3$, $C_{37}H_{70}O_3$ et



(II) $n_2 = 16, 17, 19$
$R = C_{20}H_{41}$ et $C_{22}H_{45}$



(III) $n_1 = 14, 16$; $n_2 = 17, 19$



(IV) $n_1 = 14$; $n_2 = 17$

$C_{38}H_{72}O_3$. Ce spectre présente aussi des pics à M + 29 pour les esters de pyrolyse; il n'y a pas de pic à *m/e* 88 (pas de méthyle en position α') [17].

Un échantillon de mycolate de méthyle dicarboxylique a été soumis à l'ozonolyse oxydative, suivie du traitement par le diazométhane; les diesters suivants ont pu être identifiés : hexadécanedioate de méthyle, octadécanedioate de méthyle et α-méthyl-heptadécanedioate de méthyle. Par ailleurs, l'étude spectrométrique des diesters hydroxylés provenant de l'oxydation a permis de leur attribuer la structure (II) [*voir* [14], [16], [17]]. Les acides mycoliques dicarboxyliques insaturés de *M. phlei* ont donc les structures (III) et (IV). Il est alors facile d'entrevoir la structure des acides mycoliques dicarboxyliques comportant un cycle propanique, ainsi que celle des acides β-mycoliques desquels ils dérivent.

Ces résultats semblent en désaccord avec les structures proposées par Minnikin et Polgar [18] pour les acides β-mycoliques et les acides mycoliques méthoxylés isolés de souches humaines de *M. tuberculosis*; ces derniers étant en corrélation structurale et biogénétique évidente [19] avec les autres acides mycoliques ne semblent pas devoir présenter la structure proposée par les auteurs anglais.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) 96e communication sur les constituants des Mycobactéries; 95e comm. : *voir* A. H. ÉTÉMADI, F. PINTE et J. MARKOVITS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, sous presse.

Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service), Grant AI-2838.

(2) R. J. ANDERSON, J. A. CROWDER, N. S. NEWMAN et F. H. STODOLA, *J. Biol. Chem.*, 113, 1936, p. 637.

(3) R. J. ANDERSON et M. M. CREIGHTON, *J. Biol. Chem.*, 129, 1939, p. 57.

(4) R. CLERMONTE et E. LEDERER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2600.

(5) A. M. MIQUEL, H. DEMARTEAU-GINSBURG et J. ASSELINEAU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 715.

(6) G. LANÉELLE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 781.

(7) A. H. ÉTÉMADI, R. OKUDA et E. LEDERER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 868.

(8) A. H. ÉTÉMADI, A. M. MIQUEL, E. LEDERER et M. BARBER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3274.

(9) *a.* A. H. ÉTÉMADI, Thèse de Doctorat d'État, Paris, 1965; *b.* Deuxième sujet de cette thèse.

(10) A. H. ÉTÉMADI et O. TORQUEBIAU, Résultats inédits.

(11) A. H. ÉTÉMADI et J. GASCHE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 2095.

(12) C. BORDET et A. H. ÉTÉMADI, Résultats inédits.

(13) A. H. ÉTÉMADI, Colloque sur la Chimiotaxinomie, octobre 1965; *Bull. Soc. Bot. Fr.*, sous presse.

(14) A. H. ÉTÉMADI, F. PINTE et J. MARKOVITS, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1343.

(15) A. H. ÉTÉMADI, *Chem. Phys. Lipids*, sous presse.

(16) G. KUNESCH, J. FERLUGA et A. H. ÉTÉMADI, *Chem. Phys. Lipids*, sous presse.

(17) Pour une discussion des spectres de masse des mycolates de méthyle de différents types, *voir* : A. H. ÉTÉMADI, Colloque sur chromatographie pyrolytique et chromatochimie, octobre 1966, *J. Gas Chromatog.*, sous presse.

(18) D. E. MINNIKIN et N. POLGAR, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2643.

(19) A. H. ÉTÉMADI, Résultats inédits.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 4 juillet 1966.)

Note présentée le 27 juin 1966, de Mme *Colette de Rango*, MM. *Georges Tsoucaris* et *Charles Zelwer*, Détermination de la structure du fluorure de lanthane LaF_3 :

Page 64, 22e et 25e lignes, *au lieu de* $hk.1$, *lire* $hk.l$; 31e ligne, *au lieu de* l'égalité des réflexions $h01$ et $\bar{h}01$, *lire* l'égalité des réflexions $h0l$ et $\bar{h}0l$.

Page 65, au bas du tableau I, supprimer l'accolade verticale. Dans le tableau : 19e ligne, *au lieu de* $ho.1$, *lire* $ho.l$; *au lieu de* $hh.1$, *lire* $hh.l$. 20e ligne, *au lieu de* $h(h+1).1$, *lire* $h(h+1).l$. 21e ligne, *au lieu de* $h(h+2).1$, *lire* $h(h+2).l$. 5e ligne à partir du bas, *au lieu de* $h0.1$, *lire* $h0.l$.

Page 66, formule, *au lieu de*

$$R = \frac{\sum |F_o^2 - F_c^2|}{\sum F_o^2},$$

lire

$$R = \frac{\sum \big| F_o - |F_c| \big|}{\sum F_o}.$$

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnéto-optiques des composés d'addition formés par les amines avec* BH_3. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

L'étude magnéto-optique des composés d'addition formés par les trihalogénures de bore (BF_3 et BCl_3) et diverses bases de Lewis azotées, oxygénées, sulfurées ([1]) et phosphorées ([2]), montre que l'apparition de liaisons donneur-accepteur X^{+}-^{-}B (X = N, O, S et P) s'accompagne d'une forte dépréciation du pouvoir rotatoire magnétique. Nous nous sommes proposés de rechercher si ce résultat a un caractère plus général et si, en particulier, les composés d'addition du borine BH_3 avec des amines présentent un comportement analogue. Dans ce but, nous avons préparé et étudié du point de vue de leurs propriétés magnéto-optiques six combinaisons avec des amines tertiaires (nos 1, 2, 3 du tableau III), secondaires (nos 4 et 5) ou primaires (no 6). (Le composé $H_3N.BH_3$ n'a malheureusement pu être examiné par suite de sa très faible solubilité dans les solvants inertes et du fait qu'il se décompose avant de fondre).

Les mesures magnéto-optiques ont été réalisées sur les produits purs et sur des solutions dans le benzène et le dioxane afin de mettre éventuellement en évidence l'influence exercée sur le comportement de ces combinaisons par les phénomènes d'association. Il est en effet bien connu [([3]), ([4])] que ces composés présentent des états d'association différents dans les deux solvants envisagés.

Étude magnéto-optique. — Les mesures de pouvoir rotatoire magnétique ont été effectuées dans les conditions habituelles au laboratoire ([1]) (chute de potentiel magnétique $\sim 10^5$ Gs.cm; $\lambda = 0,578\ \mu$). Les valeurs des rotations obtenues pour les divers composés examinés purs ou en solution sont rassemblées dans le tableau I. Elles sont exprimées en microradians (μr).

TABLEAU I.

	Composé no	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$[\rho]_M$	pur	–	663	1099	360	533	–
	en solution dans C_6H_6	348	–	1092	361	–	–
	en solution dans $C_4H_8O_2$	343	658	1091	357	530	251
	MOYENNE	345	660	1094	359	531	251

Il apparaît immédiatement que les diverses déterminations correspondant à un même composé sont toujours très voisines. Nous pouvons

donc retenir comme significatives les valeurs moyennes figurant sur la dernière ligne du tableau I. Nous pouvons également noter que les phénomènes d'association n'exercent aucune influence notable sur les propriétés magnéto-optiques, ce qui est compatible avec l'hypothèse émise par Nöth et Beyer ([3]) suivant laquelle l'association se ferait par un mécanisme du type « dipôle-dipôle ».

L'analyse des résultats sous la forme que nous utilisons habituellement — c'est-à-dire la comparaison entre la valeur expérimentale de la rotation magnétique moléculaire d'un composé et la somme des modules correspondant à ses composants pris isolément — est rendue délicate par la difficulté d'évaluer avec précision la contribution attribuable à la molécule hypothétique BH_3. En effet, l'étude de la liaison B—H terminale [([6]), ([7])] n'a permis de fixer que les limites, d'ailleurs assez éloignées, entre lesquelles se situe le module de cette liaison :

$$100 \leqq \rho_{(B-H)} \leqq 200\ \mu r.$$

Il est évident cependant que les composés d'addition formés par BH_3 se caractérisent, comme ceux de BF_3 ou de BCl_3, par une dépréciation du pouvoir rotatoire magnétique. En effet, en utilisant les valeurs extrêmes obtenues pour le module $\rho_{(B-H)}$ on est amené à attribuer à la molécule idéale BH_3, supposée isolée, une rotation moléculaire égale au moins à 300 μr et, au plus, à 600 μr; et il devient possible d'évaluer les limites (*c*) inférieures et supérieures des valeurs « calculées » de $[\rho]_M$, en faisant appel aux contributions des amines (*b*) déjà connues par ailleurs ([8]). Le tableau II montre alors que, dans tous les cas, les valeurs expérimentales (*a*) sont beaucoup plus faibles que la limite inférieure des valeurs calculées (*c*), la différence $\Delta[\rho]_M$ — dont nous ne pouvons fixer que les limites — étant importante en valeur absolue et toujours négative.

TABLEAU II.

Composé n°		1.	2.	3.	4.	5.	6.
$[\rho]_M$ « trouvé » :							
Composé (*a*)		345	660	1094	359	531	251
Amine (*b*)		386	608	1044	248	402	181
$[\rho]_M$ « calculé » :							
Composé (*c*)	$\geqq$	686	908	1344	548	702	481
	$\leqq$	986	1208	1644	848	1002	781
$\Delta[\rho]_M = (a) - (c)$	$\leqq$	—341	— 248	— 250	—189	— 171	—230
	$\geqq$	—641	— 548	— 550	—489	— 471	—530

Cet effet est particulièrement marqué dans le cas du composé n° 1, $(CH_3)_3N.BH_3$, dont la rotation est même inférieure à celle de la seule molécule d'amine. D'une façon générale il semble devoir être du même

ordre de grandeur que dans le cas des composés de BF_3 pour lesquels nous avions obtenu les valeurs :

$$\Delta[\rho]_M = -349\ (H_2RN.BF_3)\,;\quad -396\ (HR_2N.BF_3)\,;\quad -506\ (R_3N.BF_3),$$

c'est-à-dire aussi notablement plus important que pour les composés de BCl_3 : $\Delta[\rho]_M = -140\ (R_3N.BCl_3)$. Ceci est en accord avec les données thermodynamiques qui attribuent aux combinaisons $R_3N.BH_3$ et $R_3N.BF_3$ des stabilités comparables ([5]) et montre que l'électronégativité effective du bore n'est pas le seul facteur à envisager.

Accessoirement, l'examen du tableau II amène à faire deux autres remarques :

1° les composés dans lesquels un ou plusieurs groupements méthyles se trouvent liés à l'atome d'azote se différencient assez nettement des combinaisons homologues par une dépréciation plus marquée. Une telle distinction ne se manifeste pas quand l'atome de bore appartient à la molécule BF_3 ([1]);

2° l'évolution de l'incrément $\Delta[\rho]_M$ (ou plutôt celle de ses limites) en fonction du nombre de groupements alcoyles liés à l'atome d'azote semble présenter un extrémum pour les composés $HR_2N.BH_3$, tandis que pour les composés similaires de BF_3, $\Delta[\rho]_M$ va en croissant régulièrement des amines primaires aux amines tertiaires ([1]). Notons que les moments dipolaires des composés d'addition (amine-BH_3) évoluent, eux, de façon régulière ([4]).

Préparation et caractérisation. — Tous les composés examinés ici ont été préparés par action du tétrahydruroborate de sodium ou de lithium sur le chlorhydrate d'amine convenable au sein de l'éther anhydre et suivant un mode opératoire identique à celui décrit par Nöth et Beyer ([3]). Les échantillons obtenus présentent les caractéristiques indiquées dans le tableau III. Leur identité et leur pureté ont été vérifiées par comparaison

TABLEAU III.

Nos	Composé.	É (°C/mm).	F (°C).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	B % calculé.	B % trouvé.
1	$(CH_3)_3N.BH_3$	–	94	–	–	14,83	14,69
2	$(C_2H_5)_3N.BH_3$	85/3	–	0,7880	1,4430	9,40	9,28
3	$(C_4H_9)_3N.BH_3$	–	–	0,8071	1,4525	5,43	5,38
4	$H(CH_3)_2N.BH_3$....	60/1	36	0,6848*	1,4092*	17,94	17,91
5	$H(C_2H_5)_2N.BH_3$...	110/13	–	0,7542	1,4365	12,44	12,50
6	$H_2(CH_3)N.BH_3$....	–	56	–	–	24,15	24,09

(*) Mesures effectuées à 40°C.

des spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire ainsi que des constantes physiques classiques avec les données de la littérature [(3), (5)].

(*) Séance du 17 octobre 1966.
(1) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, 13, n° 6, 1961, p. 677.
(2) F. Gallais et J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1111.
(3) H. Nöth et H. Beyer, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 928 et 939.
(4) J. R. Weaver et R. W. Parry, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 713.
(5) D. F. Gaines et R. Schaeffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 395 et 86, 1964, p. 1505; G. W. Schaeffer et E. R. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2143.
(6) J.-P. Laurent, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4329.
(7) J.-P. Laurent et M. Pasdeloup, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4725.
(8) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(9) W. A. G. Graham et F. A. G. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1956, p. 164.

(Recherches effectuées dans le cadre des activités de la R. C. P. 47 du C. N. R. S.)

(*Département de Chimie inorganique de la Faculté des Sciences,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de mesure au millionième de la permittivité statique des liquides polaires en solution.* Note (*) de MM. **François Bliot**, **Robert Liebaert**, **Eugène Constant** et **Ladislas Raczy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On compare directement les permittivités du solvant et de la solution au moyen de deux cellules capacitives placées dans une même enceinte thermique. La mesure des capacités se fait par une méthode de pont. L'erreur est de l'ordre de 10^{-4} pF et l'on détermine ainsi, par rapport au solvant, la permittivité de la solution avec une précision relative de 10^{-6}.

Actuellement, de nombreuses études sont entreprises sur la structure de la matière et les interactions moléculaires (liaison hydrogène par exemple). La détermination de la polarisation statique en solution très diluée est pour cela un moyen d'investigation particulièrement intéressant [(1), (2), (3)]. Les courbes de polarisation en fonction de la concen-

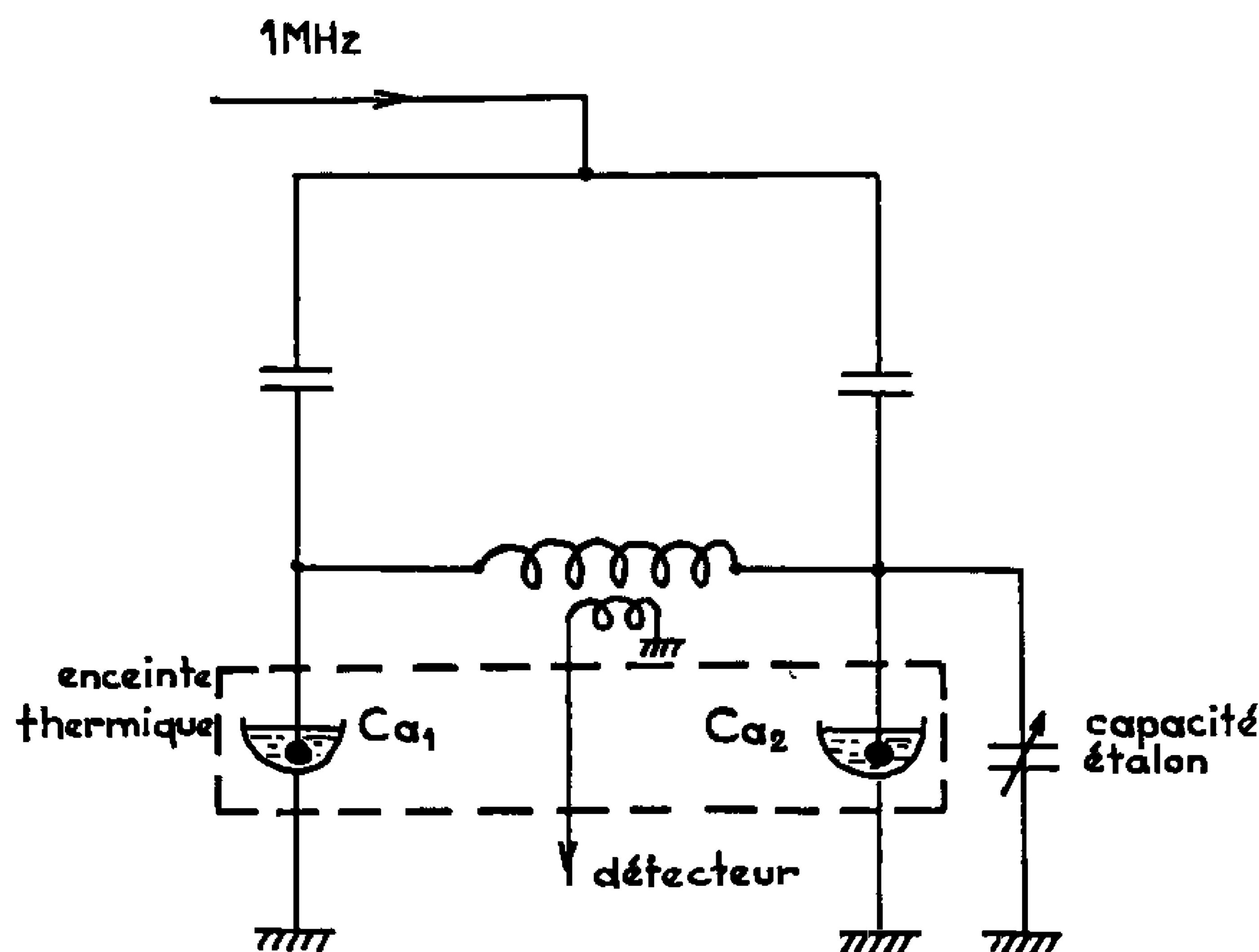


Fig. 1. — Schéma de principe.

tration, extrapolées pour une dilution infinie permettent d'obtenir la valeur du moment dipolaire μ de la molécule non associée (monomère) et l'étude des variations du moment apparent quand la concentration varie donne les statistiques d'association. Cette méthode suppose, cependant, une détermination très précise de la variation $\Delta\varepsilon'$ de la permittivité statique due à la présence du soluté.

Les appareils commerciaux (dipôle-mètre), et même les réalisations actuellement utilisées dans notre laboratoire (1) ne sont pas toujours assez sensibles et ne permettent pas de faire des mesures précises sur les solutions extra-diluées. Dans ces conditions, l'extrapolation à dilution infinie est

hasardeuse, surtout lorsqu'on opère sur des molécules qui ont tendance à s'associer fortement.

Ces considérations nous ont conduits à mettre au point un nouvel appareillage permettant de gagner un facteur 10 en précision sur les meilleures réalisations actuelles.

En effet, dans les méthodes usuelles, on détermine la variation de permittivité en mesurant la capacité d'une cellule successivement avec solvant, puis avec solution.

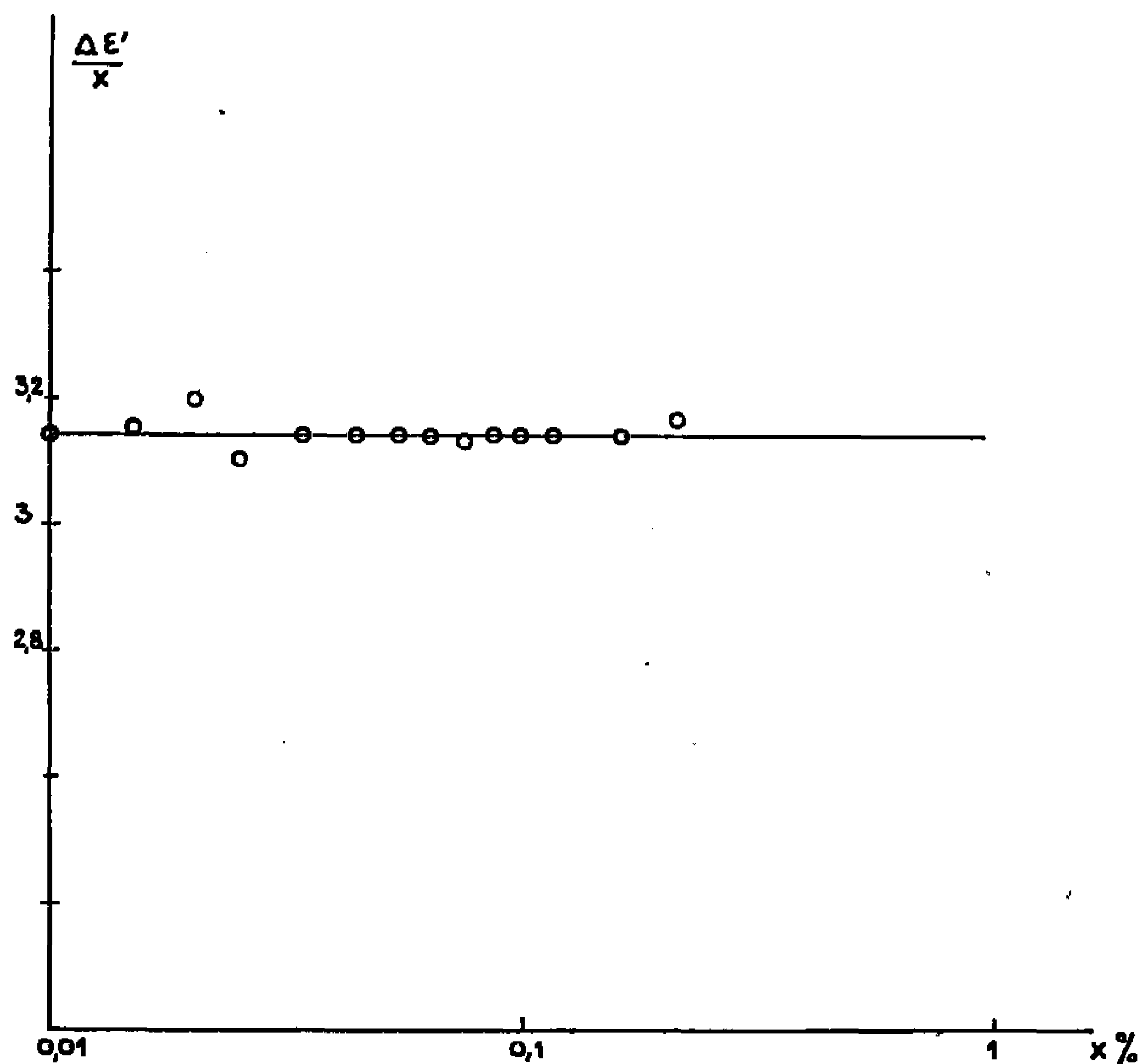


Fig. 2. — Courbe $\Delta\varepsilon'/x = f(x)$ bromobenzène (T = 25°C).

L'effet dû au soluté quand sa concentration exprimée en fraction molaire devient inférieure à 10^{-5}, n'est décelable que si la température de la cellule de mesure n'a pas varié entre les deux mesures de plus de 10^{-4} °C. Cette condition étant difficile à réaliser, nous comparons directement à l'aide d'un système en pont schématisé (*fig.* 1), à un même instant, solvant et solution.

Les deux cellules sont dans une même enceinte thermique et la température de l'ensemble est contrôlée actuellement au 1/20 de degré centigrade (échangeur à fluide), ce qui est suffisant pour assurer un écart de température entre les deux cellules inférieur à 10^{-3} °C.

Le dispositif permettant de comparer les impédances doit également avoir une stabilité comparable. Nous avons donc éliminé les systèmes utilisant un circuit actif [comparateur de fréquence par exemple ([1])], pour n'avoir que des éléments passifs. Ceux-ci ont en effet, dans de mêmes

conditions, d'utilisation des caractéristiques beaucoup plus stables dans le temps.

Le principe de la mesure est simple et rapide. Initialement, le pont est équilibré, les deux cellules contenant le solvant. Le soluté est ajouté dans la cellule 2 à l'aide d'une microburette. On rééquilibre le pont par une variation ΔC de la capacité étalon. La variation $\Delta\varepsilon'$ de la permittivité est donnée par la relation

$$\Delta\varepsilon' = -\frac{\Delta C}{C_{a_2}},$$

où C_{a_2} est la capacité active de la cellule 2.

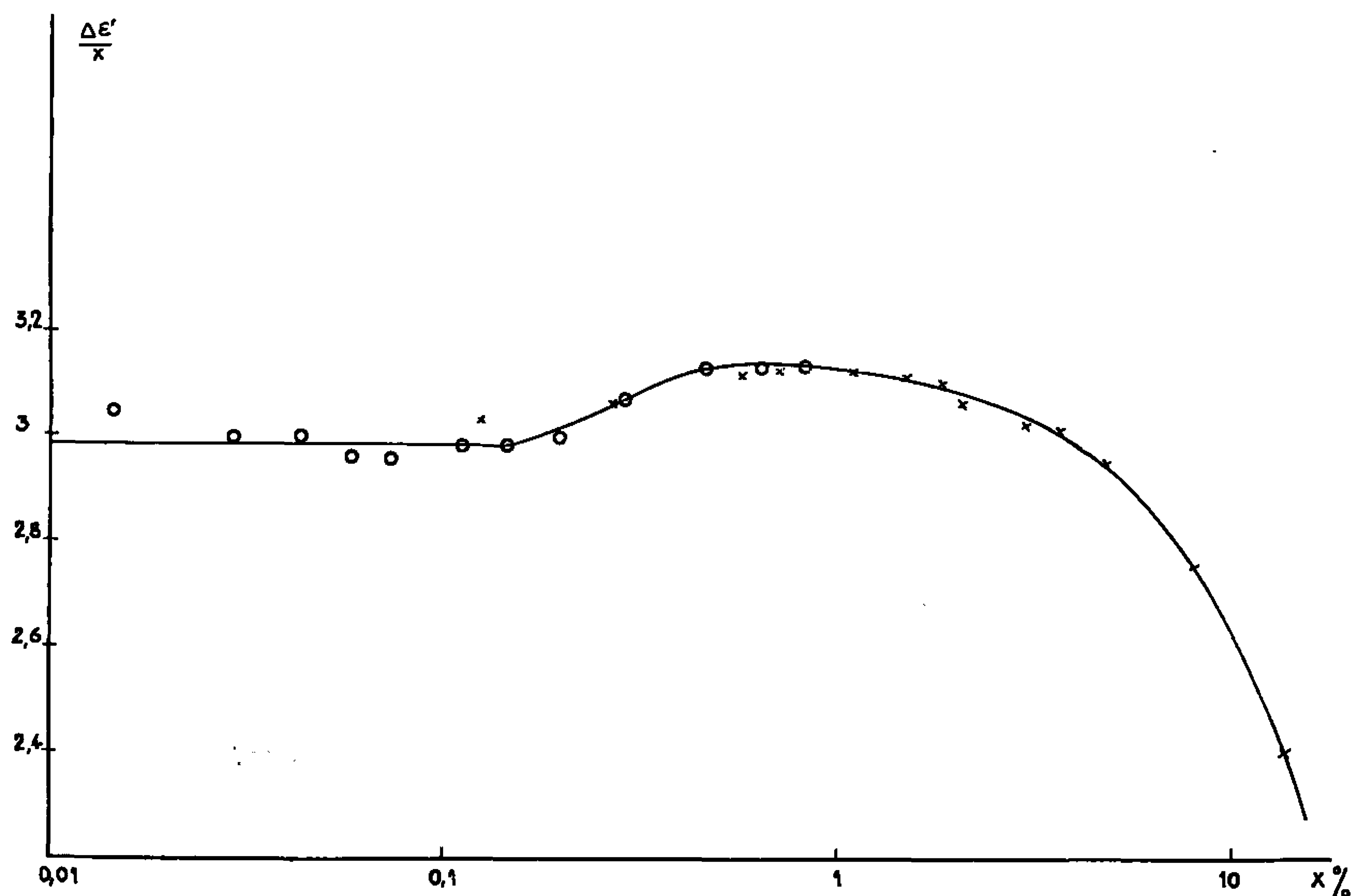


Fig. 3. — Courbe $\Delta\varepsilon'/x = f(x)$ éthyl-3 pentanol-3 (T = 25°C).
O ce travail; × L. Raczy ([3]).

On peut continuer à introduire le soluté goutte à goutte, procédé qui permet de tracer rapidement la courbe $\Delta\varepsilon' = f(x)$.

Le condensateur étalon utilisé est de type coaxial. La variation de capacité se fait par déplacement de l'électrode centrale. La variation de capacité est de 0,3 pF/cm et l'on peut apprécier un déplacement de 10^{-4} cm, ce qui correspond à une erreur inférieure à 10^{-4} pF.

La capacité active C_{a_2} de la cellule de mesure étant de 70 pF, la précision est de 10^{-6} pour les solvants habituels (CCL_4 : $\varepsilon' = 2{,}23$).

Afin d'illustrer les possibilités de notre appareil, nous donnons sur les figures 2 et 3 les courbes obtenues, d'une part pour le bromobenzène, corps non associé, d'autre part pour l'éthyl-3 pentanol-3 qui, aux faibles

concentrations ($x < 10^{-2}$) présente une association étudiée déjà par L. Raczy [3].

La méthode et l'appareil décrits semblent encore pouvoir être améliorés; la précision ultime doit être voisine de 10^{-7}. Des mesures en atmosphère inerte seront alors nécessaires.

Avec ce montage, nous pensons pouvoir travailler sur des solutions ultra-diluées à des concentrations identiques à celles qui sont étudiées en infrarouge [4]. Nous espérons ainsi recouper les résultats donnés par cette dernière méthode sur les associations intermoléculaires.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) R. Liebaert, *Thèse Doctorat*, Lille, 1962.
(2) E. Constant, *Thèse Doctorat*, Lille, 1962.
(3) L. Raczy, *Thèse Doctorat*, Lille, 1966.
(4) J. Oliver, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1965.

(Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polarités des liaisons et charges des atomes dans les dérivés carbonyle du cobalt à liaisons métal-métal.* Note (*) de MM. **Olivier Kahn** et **Michael Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés $Co(CO)_4M'X_3$, où M′ est un élément de la colonne IVB et X un radical Cl, OMe, Φ ou Et ont été considérés. Une étude infrarouge dans les domaines des vibrations C—O, Co—C—O, Co—C et M′—X a permis de déterminer leur structure et de suivre les variations des fréquences lorsque X varie avec M′ constant et lorsque M′ varie avec X constant. Ces résultats ont été reliés à des mesures de moments dipolaires. Les différences entre la liaison métal-métal et la liaison de coordination dans les dérivés des métaux carbonyle ont pu ainsi être précisées, de même que la charge de l'atome central.

Comme suite à notre étude sur la nature de la liaison métal-métal dans des complexes carbonyle ([1]) nous avons examiné deux séries de composés dérivés du cobalt carbonyle de formule générale $Co(CO)_4M'X_3$.

Dans la première, $Co(CO)_4SiX_3$, M′ = Si est constant et X varie (X = Cl, OMe, Φ et Et) ([2]).

Dans la seconde, $Co(CO)_4M'Et_3$, X = Et est constant et M′ est un élément de la colonne IVB : Si, Ge, Sn et Pb ([3]). $Co(CO)_4GeEt_3$ a, pour la première fois, été préparé par action, à la température ordinaire, de $HGeEt_3$ sur $Co_2(CO)_8$.

Étude vibrationnelle. — Les spectres infrarouges des composés en solution dans le *n*-hexadécane ont été étudiés dans le domaine 2105-1900 cm^{-1} des fréquences C—O et dans le domaine 650-400 cm^{-1} des fréquences Co—C—O, Co—C et M′—X. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I (fréquences en cm^{-1}).

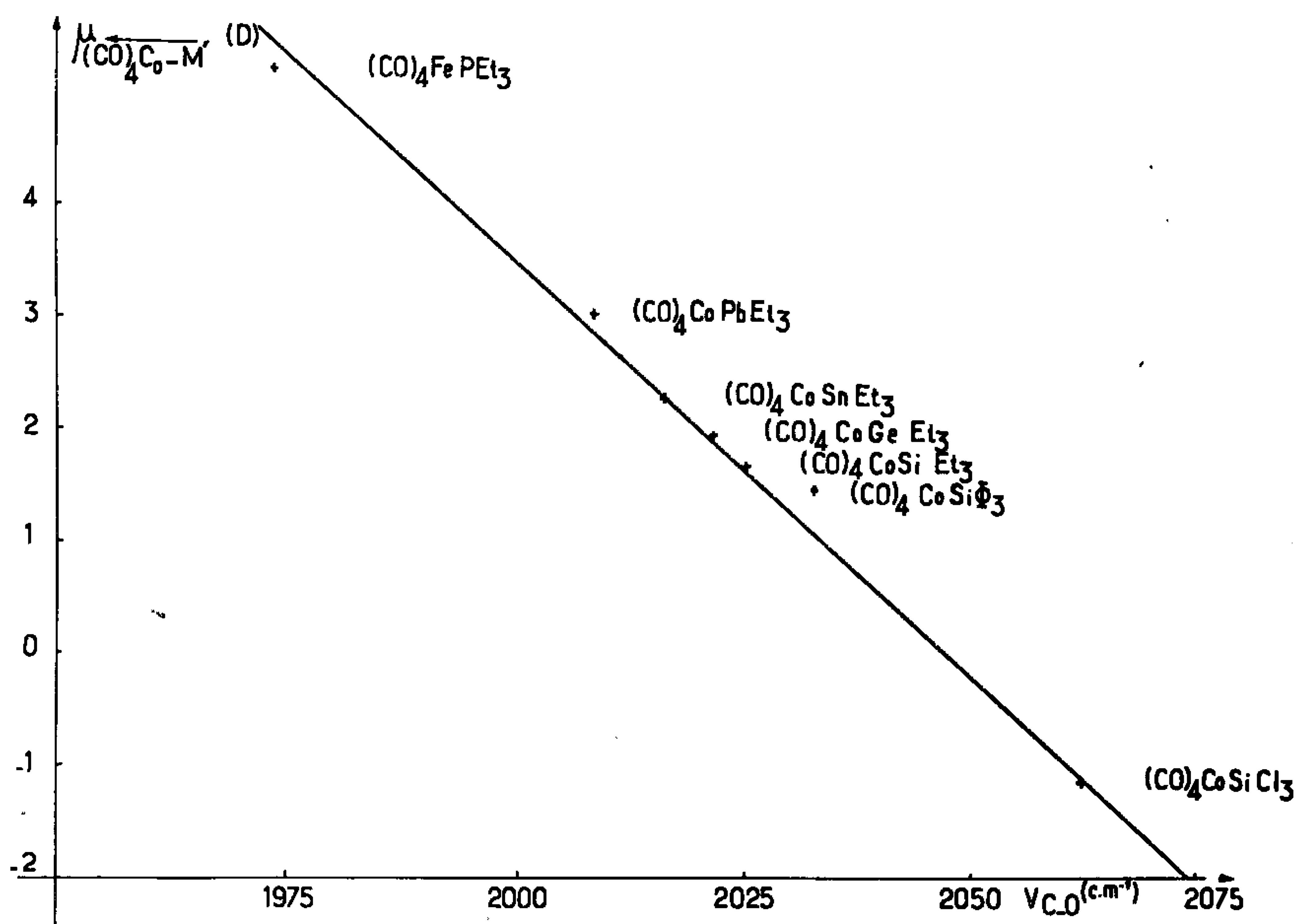
Tableau I.

		$(Co)_4CoSiX_3$.				$(Co)_4CoM'Et_3$.		
		X=Cl.	X=OMe.	X=Φ.	X=Et. M′=Si.	M′=Ge.	M′=Sn.	M′=Pb.
ν (C—O)	A_1...	2117,9	2099,9	2092,8	2088,7	2084,2	2079,5	2070,3
	A_1...	2062,4	2035,9	2031,2	2025,0	2020,7	2015,6	2006,5
	E...	2036,9	2011,5	2003,2	1994,8	1992,0	1985,1	1978,6
			2005,5		1992,1	1990,0		
δ (C_0—C—O)		604 tf	580 tf	–	578 tf	570 f	–	–
		573 TF	552 TF	552 TF	551 TF	551 TF	549 TF	546 TF
	E...	548 F	517 F	522 F	519 F	514 F	513 F	506 F
ν (C_0—C)	E...	480 m	490 m	490 F	493 m	492 M	491 m	491 m
	A_1...	436 f	444 f	–	455 f	462 f	456 tf	454 f
	A_1...	408 f	417 f	418 f	419 f	419 f	420 f	416 f
ν (M′—X)	E...	504 F	–	–	–	–	513 F	454 F
	A_1...	470 m	–	–	–	524 F	476 m	431 m

TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible.

Fréquences C—O ($2\,A_1 + E$). — L'analogie très étroite entre les spectres de $Co(CO)_4SiEt_3$ et $Fe(CO)_4PEt_3$ permet de conclure que ces deux composés ont la même configuration ([4]), correspondant au groupe de symétrie $\mathcal{C}_{3v}$. Les fréquences C—O sont très sensibles à l'électronégativité du groupement X. En cela, les composés à liaison M—M′ se conduisent comme ceux qui comportent une liaison de coordination.

Les fréquences C—O des composés $Co(CO)_4M'Et_3$ diminuent de façon continue lorsqu'on passe de Si à Ge, Sn et Pb. Ce résultat sera relié plus loin à la polarité de la liaison M—M′.



Fréquences Co—C—O ($A_1 + 3E$). — Les attributions sont faites par analogie avec celles de $Fe(CO)_4PEt_3$.

Fréquences Co—C ($2\,A_1 + E$). — Elles restent constantes lorsque M′ varie à X constant; par contre, elles varient comme attendu en sens contraire des fréquences C—O lorsque, M′ étant constant, X varie. Les attributions sont déduites des rapports d'intensité.

Fréquences M′—X ($A_1 + E$). — Les attributions sont déduites de celles des spectres de $ClM'Et_3$ et $HSiCl_3$.

Mesure des moments dipolaires. — Dans le tableau II sont rassemblées les valeurs des fréquences C—O moyennes et celles des moments dipolaires moléculaires des composés $Co(CO)_4M'X_3$ et du composé $Fe(CO)_4PEt_3$.

Les valeurs des moments des groupes $Co(CO)_4M'$ en sont déduites en tenant compte des moments partiels des liaisons M'X : 0,2 D pour M' = Et et 1,7 D pour Si = Cl (5). La figure représente les variations du moment de $\overleftarrow{Co(CO)_4M'}$ en fonction de la fréquence C—O moyenne.

TABLEAU II.

	(CO)₄						
	$CoSiCl_3$.	$CoSi\Phi_3$.	$CoSiEt_3$.	$CoGeEt_3$.	$CoSnEt_3$.	$CoPbEt_3$.	$FePEt_3$.
ν (C—O moyen)..	2063,5	2032,6	2025,2	2021,7	2016,3	2008,5	1973,6
μ (moléculaire) (Debye).......	2,85	1,25	1,47	1,74	2,05	2,85	5,18
$\mu_{\overleftarrow{(CO)_4Co-M'}}$ (Debye)........	—1,15	1,45	1,67	1,94	2,25	3,05	5,18

Nous savons que le moment dipolaire de $Fe(CO)_4PEt_3$ est dirigé de P vers CO; la variation régulière des moments dipolaires en fonction des fréquences permet de proposer le même sens pour les composés $Co(CO)_4M'Et_3$ et $Co(CO)_4Si\Phi_3$; elle conduit alors à donner au moment dipolaire de $Co(CO)_4SiCl_3$ le sens contraire.

La polarité de la liaison M—M' est donc très sensible à la nature du groupement lié à M' et, suivant celle-ci, peut changer de sens.

Il est tout à fait remarquable que la fréquence C—O pour laquelle le moment dipolaire de $Co(CO)_4M'$ est nul correspond à la fréquence moyenne du carbonyle mère $Co_2(CO)_8$ (6). Dans une prochaine publication, nous montrerons qu'on peut en déduire que la charge du métal central dans les métaux carbonyle est nulle.

Bien que Si, Ge, Sn et Pb aient, dans l'échelle de Pauling, des électronégativités semblables, leurs pouvoirs donneurs dans les composés $Co(CO)_4M'Et_3$ augmentent de façon continue de M' = Si à M' = Pb. Cette augmentation est probablement la conséquence d'une diminution correspondante du transfert π des orbitales atomiques $3d$ doublement occupées de Co vers les orbitales d vacantes de M'. Par contre, la très faible variation des fréquences C—O dans les substitués de coordination des métaux carbonyle, lorsque le coordinat varie de PEt_3 à $AsEt_3$, $SbEt_3$ et $BiEt_3$ [(7), (8)] semble bien indiquer que, dans ces composés, la composante π de la liaison joue un rôle beaucoup moins important que dans les composés à liaison métal-métal.

$Co(CO)_4SiEt_3$ et $Fe(CO)_4PEt_3$ sont deux composés isoélectroniques, ayant des structures géométriques analogues. La comparaison des valeurs des fréquences moyennes C—O et des moments dipolaires de ces deux composés permet de préciser les différences de nature entre les liaisons covalentes du type Co—Si et les liaisons de coordination du type Fe ← P. Ces dernières sont le siège, pour un même X, d'un transfert de charge vers le métal de transition beaucoup plus accentué. *Pour un radical* X

très électronégatif (X = F ou Cl), *la polarité de* Fe ← P *tend vers zéro, alors que la polarité de* Co → Si *est inversée et le métal* M′ *devient accepteur.*

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) O. Kahn et M. Bigorgne, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 906.
(2) A. J. Chalk et J. F. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1133.
(3) W. Hieber et R. Breu, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1270.
(4) A. Reckziegel et M. Bigorgne, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4065.
(5) A. P. Altshuller et L. Rosenblun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 272.
(6) K. Noack, *Helv. Chim. Acta*, 47, 1964, p. 1555.
(7) G. Bouquet et M. Bigorgne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 433.
(8) D. Benlian et M. Bigorgne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1583.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpie de mélange des alliages liquides gallium-indium.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bros** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre Tian-Calvet à 110 et 150°C, dans le domaine des alliages liquides gallium-indium. Pour $N_{In} = 0{,}5$, la variation d'enthalpie de mélange atteint une valeur maximale égale à 256 cal, à 150°C.

Les expériences qui nous ont permis d'obtenir les résultats qui suivent sont de deux types : pour le premier type, nous réalisions des réactions du genre :



(1) $$A + A_a B_b \rightarrow A_{a+1} B_b, \quad \overline{\Delta H}_A,$$

avec a très grand devant l'unité, nous donnant calorimétriquement la valeur d'une enthalpie partielle; pour le second type, des réactions du genre :



(2) $$xA + yB \rightarrow A_x B_y, \quad \Delta H$$

nous donnant calorimétriquement la valeur d'une enthalpie intégrale de mélange. A et B représentent les deux métaux alliés.

Méthode expérimentale. — Un montage microcalorimétrique pour de telles expériences doit répondre aux conditions suivantes :

a. Les deux sources de chaleur — effet Joule pour l'étalonnage et réaction à étudier — doivent être aussi voisines que possible dans la cellule microcalorimétrique;

b. L'étalonnage doit pouvoir être fait immédiatement avant et après chaque expérience et les formes des deux thermogrammes doivent être aussi semblables que possible;

c. Il faut éviter toute oxydation des métaux.

Compte tenu de leurs pressions de vapeur respectives, très faibles aux températures utilisées ici [à 500°K la pression de vapeur du gallium [2] n'est encore que de $5{,}8 \cdot 10^{-23}$ atm, celle de l'indium [2] que de $3{,}99 \cdot 10^{-20}$ atm], nous avons travaillé sous vide pour respecter la dernière exigence. Pour que toutes les conditions précédentes soient remplies, nous avons réalisé le montage schématisé par la figure 1. La cellule microcalorimétrique C, extérieurement bien calibrée, est raccordée à la tige d'introduction T par un rodage conique. L'extrémité supérieure de T se compose d'une partie cylindrique A dont les diamètres intérieur et extérieur sont presque constants sur une hauteur de 10 cm environ, d'un robinet D, d'un rodage conique permettant de relier l'ensemble à une pompe à vide et de deux fils de platine (F_1, F_2), sorties de la résistance d'étalonnage R.

A l'intérieur de A, un petit cylindre de fer, auquel est fixée une fine tige de quartz très effilée, peut glisser à frottement doux. Cet ensemble E peut

rester suspendu en équilibre au moyen d'un fil passant par le crochet G et d'un contre-poids L en laiton.

Extérieurement à A, une bobine B permettant de créer un champ magnétique peut glisser à frottement doux et, ainsi, déplacer verticalement l'équipage mobile E. Une fois le microcalorimètre stabilisé, il suffit d'abaisser E, auquel est fixée une masse *m* de métal, pour que l'expérience commence. Le courant alimentant B étant redressé et mal filtré, la compo-

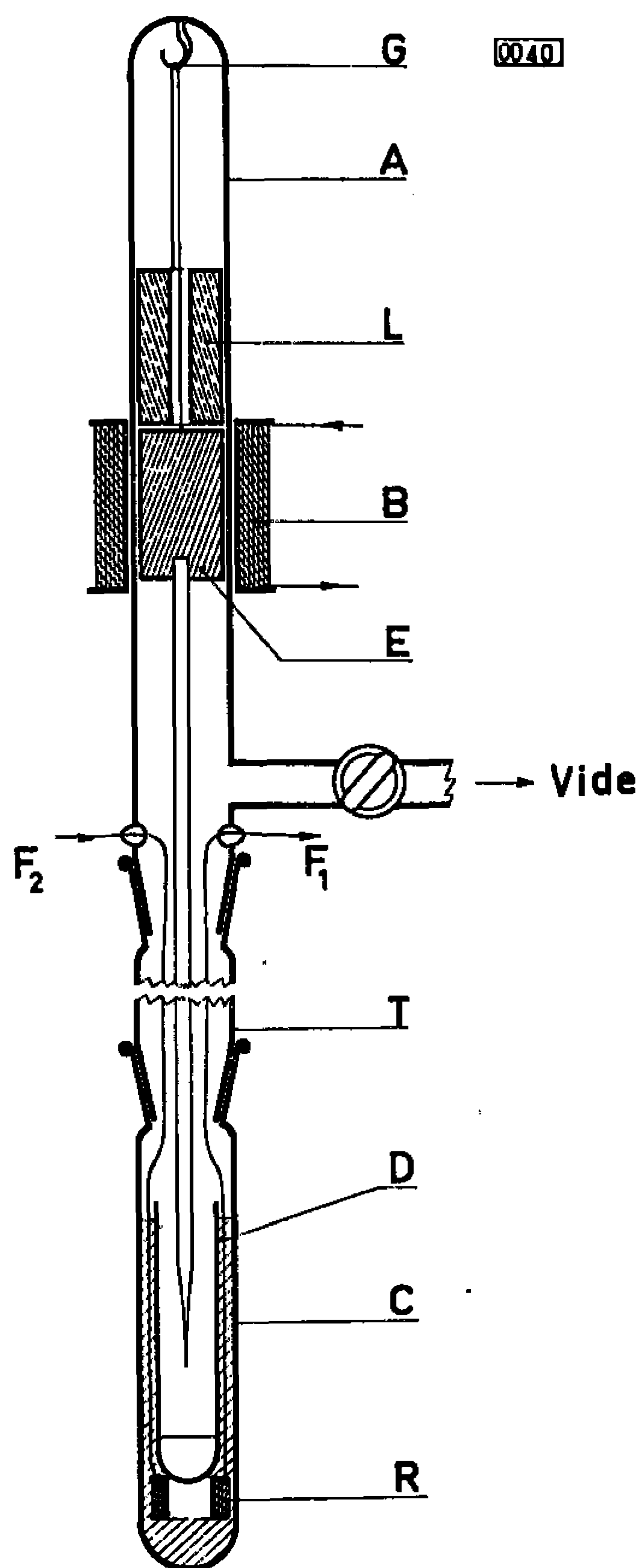


Fig. 1.

sante résiduelle de filtrage met en vibration le cylindre métallique, donc le bout de la tige de quartz, ce qui crée une agitation s'ajoutant à celle obtenue par un mouvement vertical imposé à la bobine. La résistance R est en contact avec le petit tube D contenant le second métal.

Le taux de pureté de l'indium utilisé est de 99,999 %; les principales impuretés sont l'étain (2.10^{-6}), le plomb (2.10^{-6}), le cuivre (2.10^{-6}), le tellure (1.10^{-6}) et le cadmium (1.10^{-6}). L'analyse du gallium au spectromètre de masse révèle un taux de pureté de l'ordre de 99,99988 % ($1,2.10^{-6}$ d'impuretés).

Tous les thermogrammes obtenus au cours de cette étude — endothermiques pour les expériences de mélange, exothermiques pour les étalonnages — sont superposables au signe près. Ce sont presque des chocs thermiques. La figure 2 permet de se rendre compte de ce qu'il est possible de faire dans ce domaine, en agissant au besoin comme nous l'avons fait, sur la constante de temps de l'appareil.

Les différentes expériences ont été réalisées à 110 et à 150°C, dans le domaine de solubilité de l'indium dans le gallium, en phase liquide. Nous n'avons pas cru devoir reproduire ici les divers diagrammes de phases proposés par les divers auteurs ayant étudié ce problème ([3]). Les étalonnages ont été faits en prenant les précautions décrites précédemment ([1]).

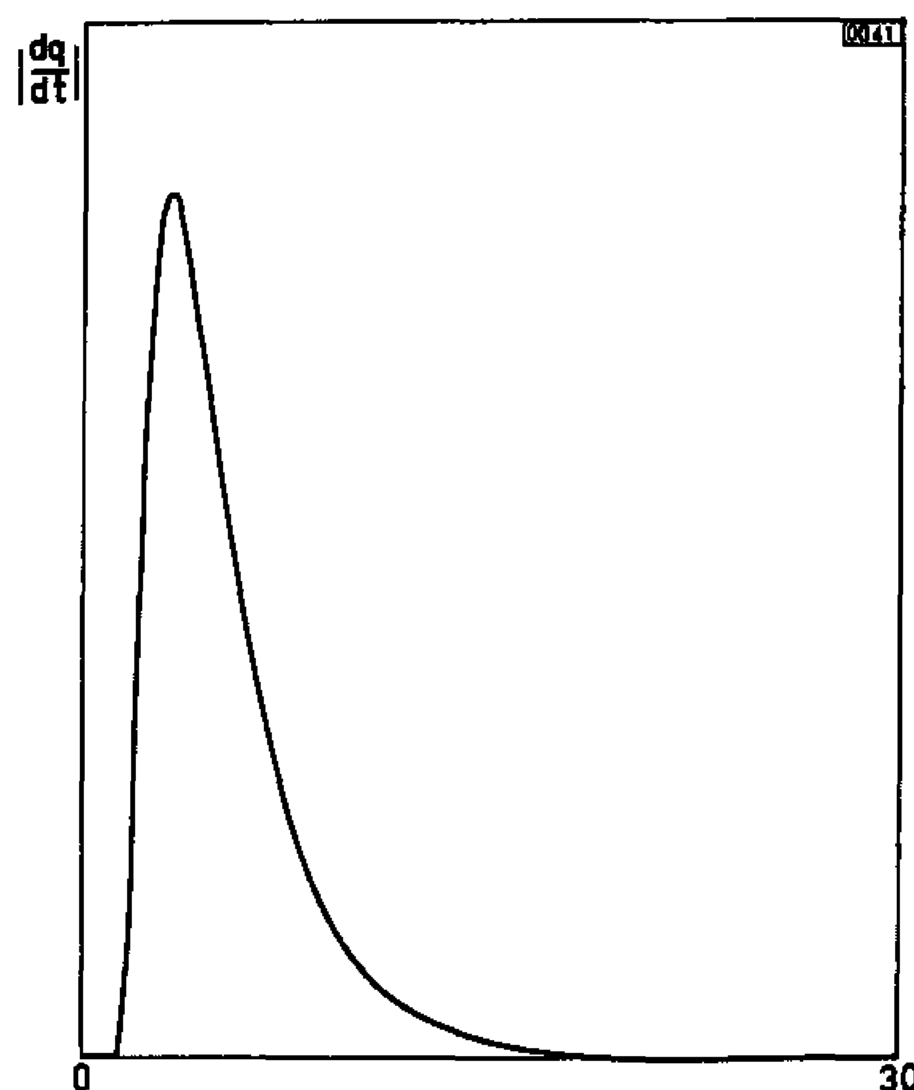


Fig. 2.
En ordonnée : *dq/dt* (en cal.s⁻¹.mm⁻¹).
En abscisse : le temps (en mn).

Résultats. — La courbe A de la figure 3 représente l'enthalpie partielle relative à l'indium $\overline{\Delta H}_{In}$ en fonction de la fraction molaire N_{In}, à 110°C. A 150°C les résultats sont pratiquement les mêmes et il n'a pas été possible de les reproduire sur le même graphique, sans risque de confusion. En choisissant correctement la sensibilité de notre appareil, nous pouvons obtenir des changements de composition dN_{In} de l'ordre de 0,002, ce qui nous permet de considérer que le $\overline{\Delta H}_{In}$ mesuré correspond à une composition égale à la moyenne des compositions précédant et suivant l'expérience. En prenant pour nos calculs la valeur de 780 cal.at-g^{-1} pour l'enthalpie de fusion de l'indium, nous trouvons pour la chaleur limite de dilution de l'indium dans le gallium la valeur de 1020 cal.at-g^{-1}.

La courbe B de la figure 3 représente la variation de l'enthalpie de mélange ΔH_M avec la fraction molaire N_{In} à 150°C. A 110°C, on a une courbe pratiquement confondue avec celle-ci et nous ne l'avons pas repro-

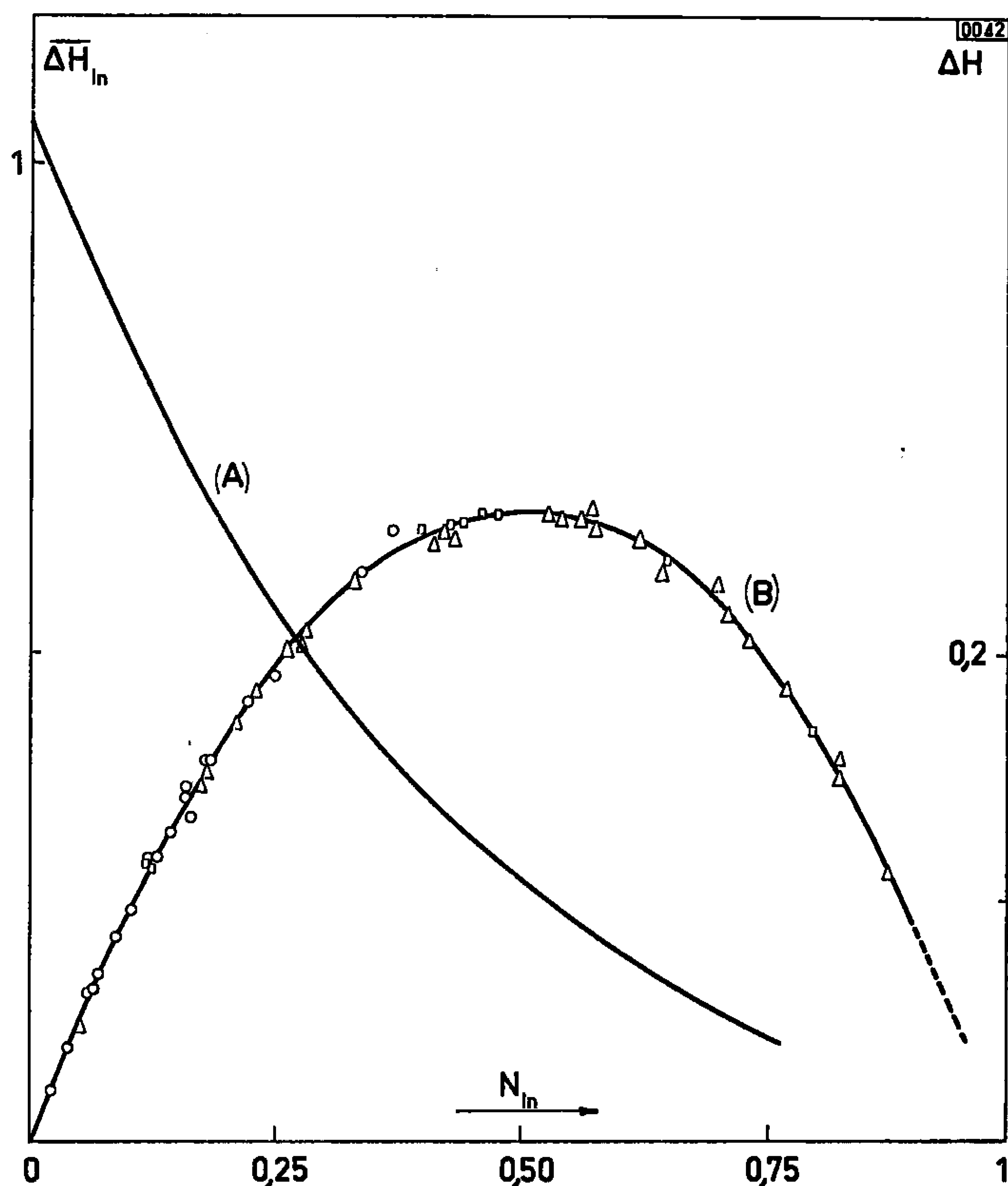


Fig. 3. — $\overline{\Delta H}$ et ΔH (en kcal).

duite. Ces deux courbes sont presque symétriques par rapport à l'axe d'abscisse $N_{In} = 0,5$. La précision de nos mesures est de 2,5 % environ.

Les résultats que nous obtenons semblent infirmer le liquidus du diagramme de phases donné par French et coll. (5).

M. P. de La Breteque, de la Société Française pour l'Industrie de l'Aluminium, nous a procuré le gallium de grande pureté utilisé pour cette étude.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Martine Lefèvre.

(2) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of metals and alloys*, J. Wiley and Sons, New York.

(3) *Voir*, par exemple : U. Huebner et P. Wincierz, *Metallwiss. Technik*, 1966, n° 7, p. 703-707.

(4) J. P. Bros, *Bull. Soc. chim. Fr.*, sous presse.

(5) S. J. French, D. J. Saunders et G. W. Ingle, *J. Phys. Chem.*, 42, 1938, p. 265-274.

(*Centre de Recherches de Microcalorimétrie et Thermochimie, 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e et Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rôle des plans de macle dans la croissance de dépôts électrolytiques épais de nickel d'axe de fibre* [211]. Note (*) de MM. **Georges Maurin** et **Michel Froment**, présentée par M. Jean Wyart.

L'axe de fibre [211] des dépôts électrolytiques épais de nickel préparés à partir d'une solution de Watts est lié à la présence de groupements de plans de macle parallèles. On montre que seuls les groupements impairs jouent un rôle dans la croissance des cristallites et pour l'expliquer on propose un mécanisme de croissance dérivé de celui de D. R. Hamilton et R. G. Seidensticker.

Les dépôts électrolytiques épais de nickel préparés à partir d'une solution de type Watts et ayant un axe de fibre [211] présentent une structure et un faciès très particuliers [(1), (2)].

Nous avons mis en évidence que les grains de tels dépôts contenaient des groupements de plans de macle (111) parallèles entre eux et perpen-

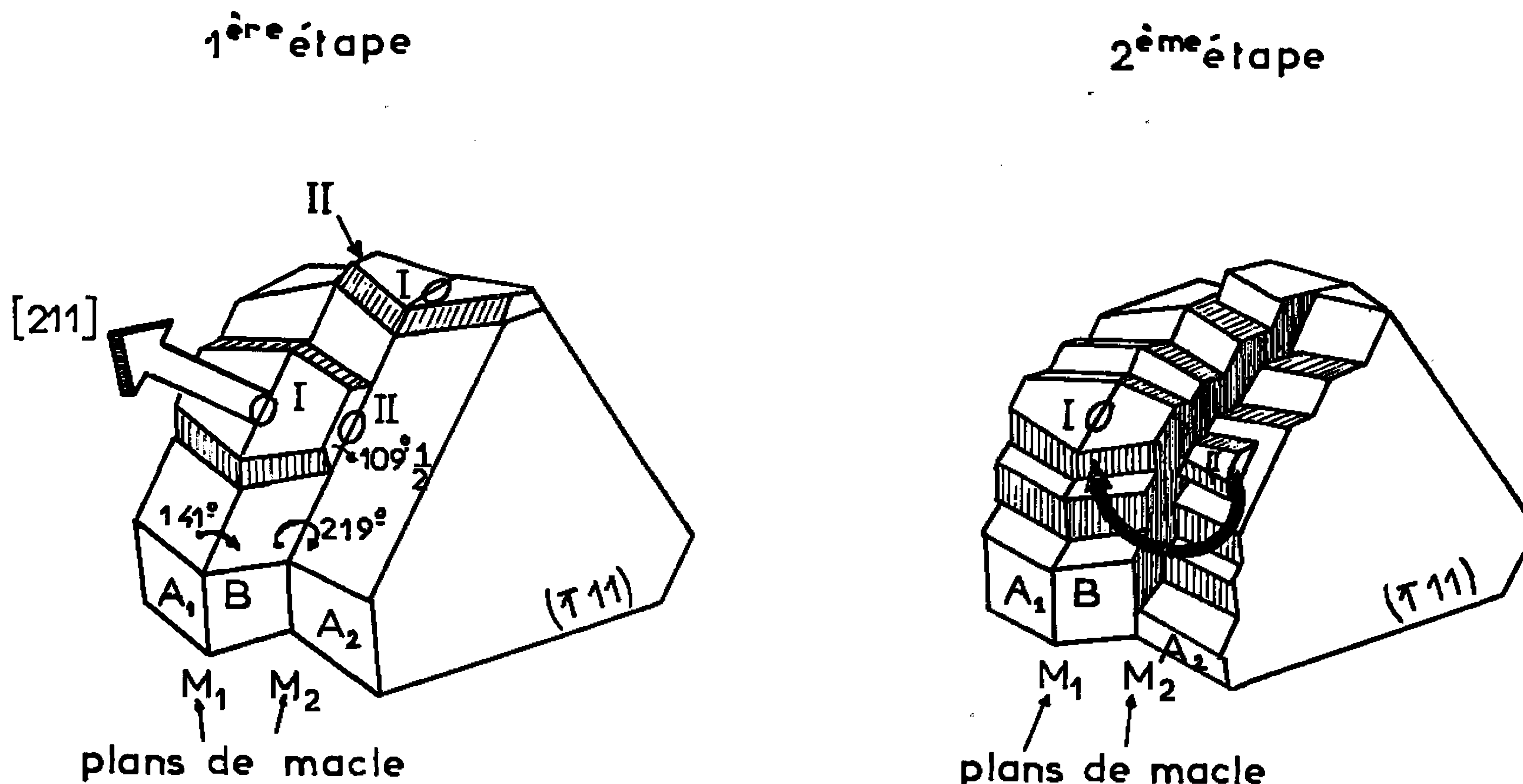


Fig. 1. — Mécanisme de croissance des dendrites plats d'axe [211] selon D. R. Hamilton et R. G. Seidensticker.
1re étape : nucléation dans l'angle rentrant I causé par la macle M_1.
2e étape : nucléation dans les angles rentrant II.

diculaires au plan du revêtement métallique (1). L'attaque électrolytique de tels dépôts a révélé, d'autre part, que des plans de macle groupés en nombre impair émergeaient le long de l'arête longitudinale des pyramides allongées qui forment le faciès des grains (1). Nous montrerons dans la présente Note que ces groupements impairs de plans de macle jouent un rôle primordial dans la croissance préférentielle des cristallites de nickel suivant l'axe [211].

On sait, en effet, que des groupements de macles sont à l'origine de la croissance de dendrites plats d'axe [211] de métaux cubiques à faces

centrées ([3]), de germanium et de silicium ([4]), soit au cours de la solidification de la phase liquide, soit lors de la réduction d'oxydes.

D. R. Hamilton et R. G. Seidensticker ([5]) ont proposé un mécanisme dont un schéma reproduit à la figure 1 permet d'expliquer ce mode de croissance. Ces auteurs émettent les hypothèses que le cristal n'est limité que par des plans (111) et qu'un atome vient plus facilement s'inclure dans un angle rentrant du type I que sur une face lisse du cristal. Dans les angles II se produisent de nouvelles nucléations qui engendrent couche

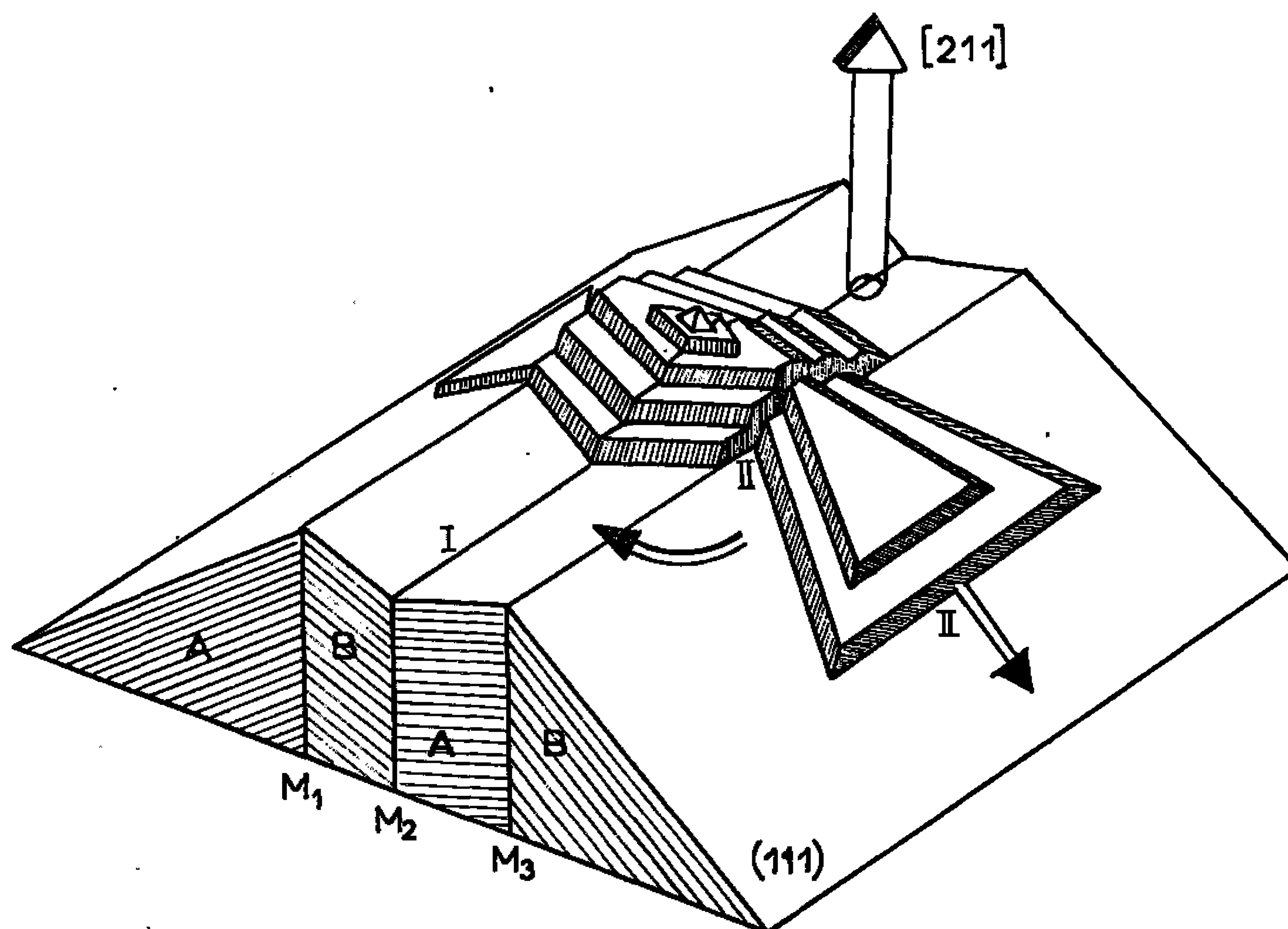


Fig. 2. — Mécanisme de croissance d'une pyramide d'un dépôt de nickel d'axe de texture [211].

par couche la partie A_2 du cristal et qui entretiennent l'existence de l'angle rentrant I sur M.

Nous pouvons expliquer la formation de l'axe de texture [211], dans le cas de l'électrocristallisation du nickel, par un mécanisme analogue. Nous devons émettre l'hypothèse supplémentaire que les plans de macle intervenant dans le mécanisme de croissance sont groupés en nombre impair afin que les cristallites aient globalement une symétrie d'ordre 2. Sur la figure 2 nous avons représenté schématiquement l'aspect d'un germe sur l'arête d'une pyramide vue en coupe. Celle-ci est symétrique par rapport à trois plans de macle M_1, M_2 et M_3. Le germe se forme initialement dans l'angle rentrant I sur la macle M_2 et s'étend latéralement jusqu'aux macles M_1 et M_3. Les angles rentrants II ainsi créés sont le siège de nouvelles nucléations qui engendrent les faces latérales (111) de la pyramide.

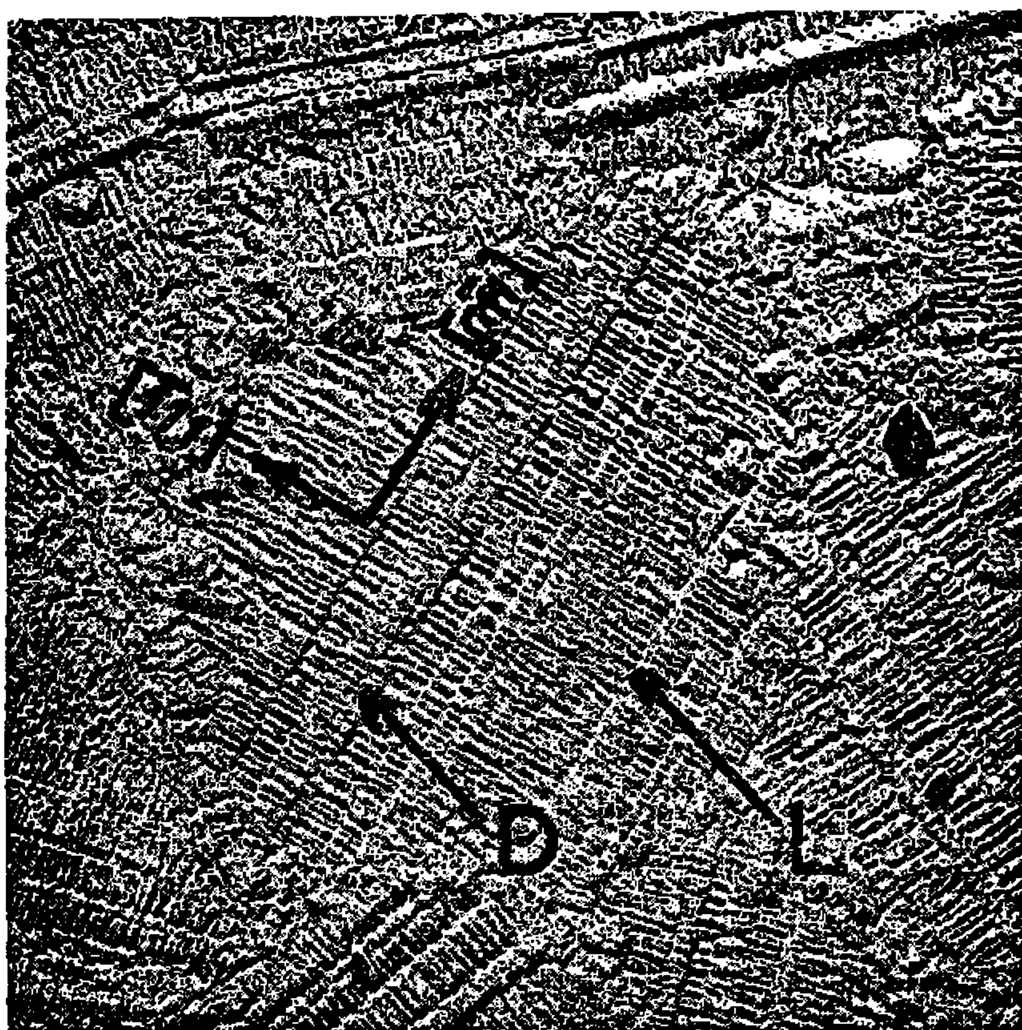


Fig. 3.

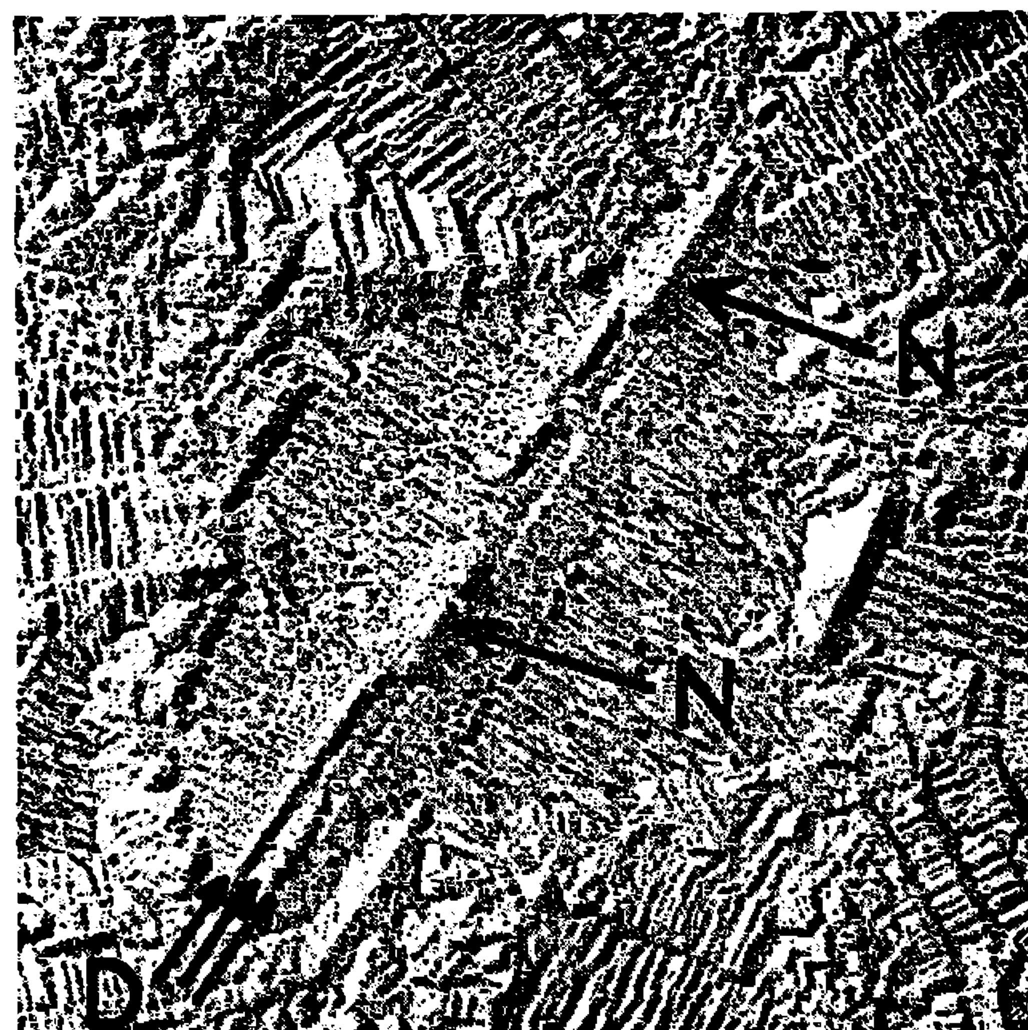


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.

Fig. 3 à 6. — Évolution de l'état de surface
de dépôts de nickel d'épaisseurs croissantes effectués sur supports maclés (G × 30 000.)

Fig. 3 : $e = 0{,}28\ \mu$;

Fig. 4 : $e = 0{,}42\ \mu$;

Fig. 5 : $e = 0{,}42\ \mu$;

Fig. 6 : $e = 0{,}84\ \mu$.

D, plans de macle diamétraux; L, plans de macle latéraux; N, nodules.

Pour tenter de vérifier ce mode de cristallisation, nous avons observé les différents stades de la croissance des pyramides sur des cathodes planes et maclées [6]. Celles-ci sont obtenues à partir de dépôts électrolytiques épais de nickel présentant l'axe de texture [211] et préparés à partir d'une solution de Watts. Ces dépôts sont soumis à un polissage électrolytique dont la durée et les conditions électriques sont telles qu'aucun relief n'y est décelable au microscope électronique. Nous avons ensuite déposé sur

ces cathodes des couches de nickel d'épaisseurs comprises entre 0,3 et 2,0 μ dans des conditions d'électrolyse favorisant la formation d'un axe de fibre [211]. Nous observons au microscope électronique l'aspect de la surface de ces couches par l'intermédiaire de répliques directes au carbone.

La figure 3 correspond à une couche de 0,28 μ d'épaisseur moyenne. La surface est marquée par des stries parallèles à la direction $[\bar{1}11]$ mais ne comporte aucune protubérance. Les plans de macle de la cathode sous-jacente se sont prolongés dans la nouvelle couche de nickel et y ont provoqué des ruptures d'alignement des stries. Sur chaque grain, on retrouve la répartition des plans de macle déjà observée sur les micrographies électroniques de lames minces préparées à partir de tels dépôts [1] : on distingue ainsi un groupement d'un nombre impair de plans de macles D que nous qualifions de « diamétraux » car ils divisent le grain en deux parties symétriques et des plans de macles « latéraux » L groupés par paires.

La figure 4 correspond à une couche de 0,42 μ d'épaisseur. En plusieurs points s'est déclenché le mécanisme de croissance décrit plus haut. On observe en effet plusieurs nodules N à surface lisse qui chevauchent les plans de macle diamétraux. Aucune formation de ce genre n'est décelée sur les plans de macle latéraux.

Sur la figure 5 correspondant également à une couche de 0,42 μ d'épaisseur, on observe un grain sur lequel la formation d'une pyramide est à un stade plus avancé : les macles diamétrales sont recouvertes sur toute leur longueur par un monticule constitué d'une juxtaposition de nodules. Pour les couches d'épaisseurs supérieures ces monticules s'étendent peu à peu sur toute la surface des grains et forment finalement les pyramides à symétrie binaire caractéristique de l'axe de texture [211]. A titre d'exemple la figure 6 représente l'aspect de la surface d'un dépôt de 0,84 μ d'épaisseur.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) G. Maurin et M. Froment, *Mét. Corr. Ind.*, n° 487, 1966, p. 102.
(2) H. Schlötterer, *Z. Kristallogr.*, 119, 1964, p. 321.
(3) J. W. Faust et H. F. John, *J. Electroch. Soc.*, 111, 1964, p. 870.
(4) J. W. Faust et H. F. John, *J. Electroch. Soc.*, 110, 1963, p. 463.
(5) D. R. Hamilton et R. G. Seidensticker, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1165.
(6) M. Froment et G. Maurin, Communication au Colloque de la S. F. M. E., Bordeaux mai 1966.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Prévague d'oxydation anodique de composés organiques oxygénés sur électrodes platinées, en milieu acide. Mise en évidence et interprétation de l'étape limitative.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Desmarquest** et Mme **Odile Bloch**, présentée par M. Paul Pascal.

Une prévague d'oxydation anodique instable peut être observée sur des électrodes platinées, lors de l'addition de méthanol, de formaldéhyde ou d'acide formique à un électrolyte acide. Cette prévague est interprétée par l'apparition d'hydrogène adsorbé à la surface de l'électrode. L'obtention d'une intensité stable dans la zone de potentiel correspondante est limitée par la vitesse d'oxydation des espèces radicalaires formées à partir du composé initial.

L'oxydation anodique des composés organiques susceptibles d'être utilisés comme combustibles dans les piles électrochimiques se caractérise, en milieu acide, par une irréversibilité prononcée, même si l'on a recours à des électrodes catalytiques de platine ou charbon platinés. Sur de telles électrodes, il arrive toutefois qu'on puisse observer, dès la température ambiante, une diminution notable de la surtension en circuit ouvert [(1) à (4)] et l'apparition dans la zone de potentiel correspondante d'une prévague anodique transitoire [(2), (5)], qu'il serait intéressant du point de vue pratique de savoir stabiliser et amplifier. L'objet de cette Note est d'exposer certaines conditions de formation de cette prévague et de proposer une hypothèse quant aux raisons de son instabilité.

L'étude expérimentale a été menée, dans l'acide sulfurique 7,2 N, par le tracé potentiostatique de courbes de polarisation à différentes vitesses de balayage et par l'analyse chronopotentiométrique de l'établissement de l'équilibre en circuit ouvert. Tous les essais ont été effectués à 20°C, sous atmosphère d'azote ou d'argon, sur microélectrodes à disque de platine platiné.

Une telle électrode immergée dans une solution d'acide sulfurique et prépolarisée dans l'une des zones de la double couche ou du recouvrement en oxygène voit, après addition de méthanol à la solution, son potentiel dériver et s'établir entre 60 et 90 mV/ENH. En soumettant alors cette électrode à une polarisation anodique de 2 V/h, on obtient les courbes 1 dans le sens aller et 2 dans le sens retour de la figure 1. Sur cette même figure, on a représenté en 3 la courbe, tracée dans l'électrolyte support après une faible polarisation cathodique, qui traduit le recouvrement de l'électrode en hydrogène.

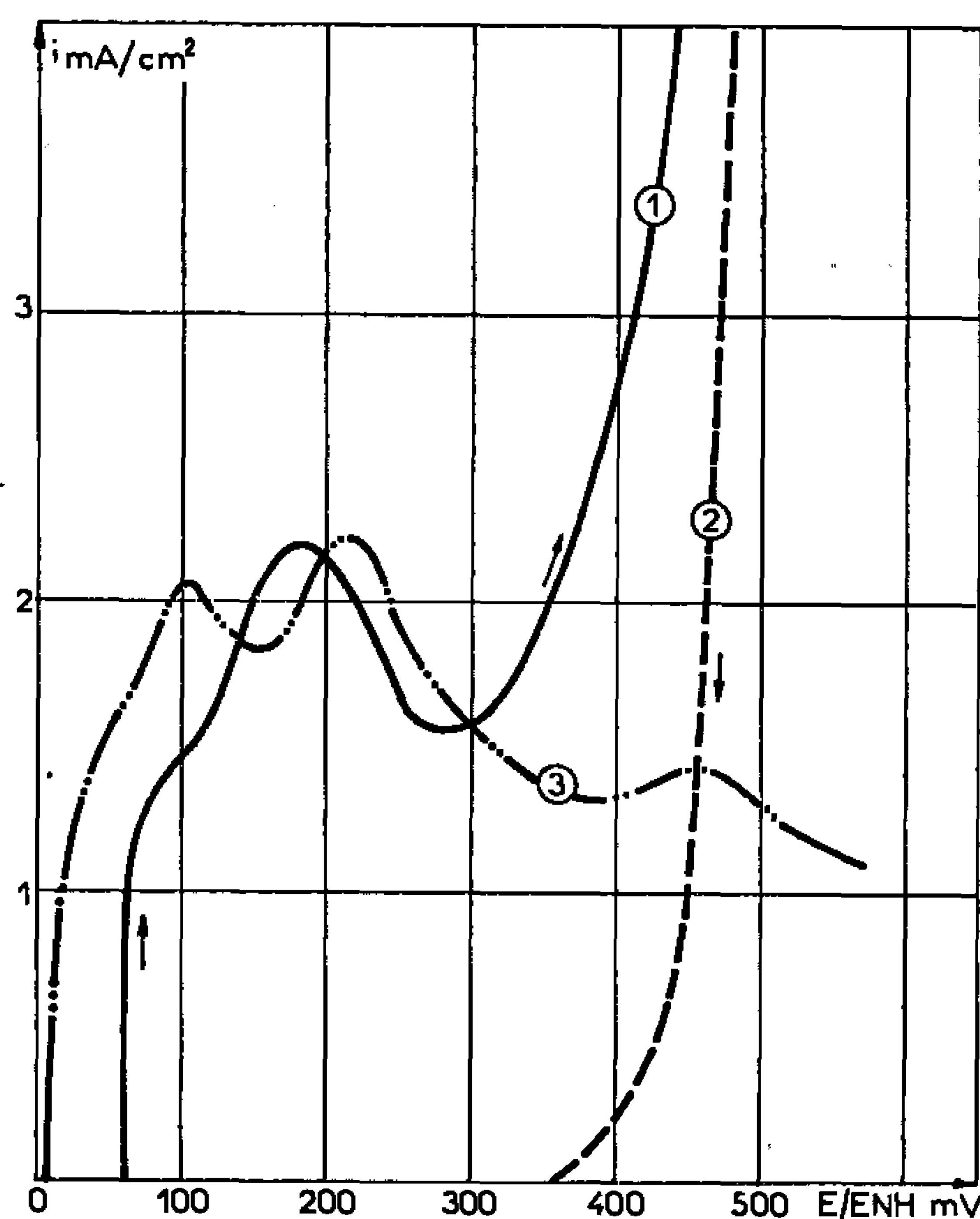
Le formaldéhyde, l'acide formique, le glycol éthylénique et certains alcools saturés présentent une vague comparable dans les mêmes conditions expérimentales. Des essais parallèles, effectués sur des électrodes de charbon platiné de grande surface, ont montré une amplification importante de cette prévague et sa proportionnalité à la surface réelle du catalyseur (6).

Cette analogie entre la prévague et la courbe de saturation en hydrogène conduit, en accord avec différents auteurs [(4), (5), (7)] à envisager l'hypothèse d'une adsorption déshydrogénante du composé initial à la surface du platine, suivant une réaction du type



$$\mathrm{ROH} \rightarrow \mathrm{RO_{ads}} + \mathrm{H_{ads}}$$

qui constitue l'étape préalable de l'oxydation électrochimique. Le potentiel de l'électrode est alors défini par le système $H_{ads}/H^{+}_{solution}$ et l'oxydation anodique se décompose en deux parties : la prévague qui ne porte que sur les atomes d'hydrogène et la vague principale qui concerne à la fois les atomes d'hydrogène et les radicaux RO$^{\bullet}$.



Prévague d'oxydation anodique du méthanol.

En établissant ces courbes de polarisation, nous avons d'autre part observé :

— l'absence de prévague lors du tracé retour, avec cependant la possibilité de la reproduire après une dérive très lente du potentiel en circuit ouvert;

— une très grande instabilité du courant dans la zone de la prévague aux faibles vitesses de balayage et, en particulier, l'impossibilité de maintenir l'intensité à une valeur anodique constante si l'on arrête le déroulement du potentiel en un point quelconque de cette zone.

Cette diminution de la vitesse de déshydrogénation dans la zone de la prévague indique l'existence d'un phénomène d'inhibition dont nous avons

recherché l'origine par l'analyse chronopotentiométrique de l'établissement de l'équilibre en circuit ouvert. La figure 2 représente ces enregistrements effectués pour l'aldéhyde formique dans les deux séries de conditions suivantes :

— sur les courbes en traits pleins, on suit la variation $E = f(t)$ en circuit ouvert après prépolarisation de l'électrode à un potentiel donné et addition de formaldéhyde ;

— sur les courbes en traits discontinus, on suit ces mêmes variations après prépolarisation de l'électrode quelques secondes en présence d'aldéhyde.

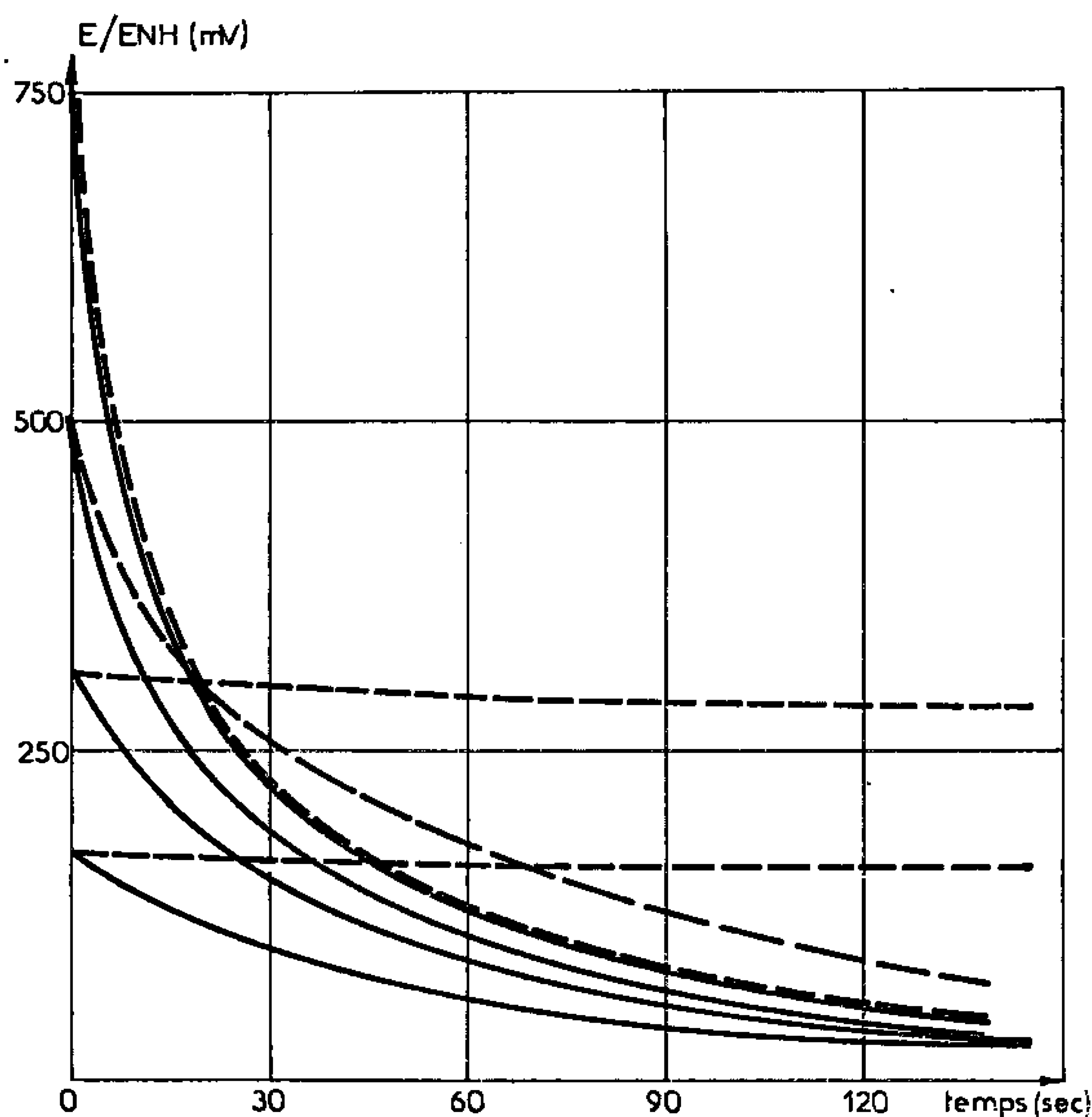


Fig. 2.

Enregistrements chronopotentiométriques de l'établissement du potentiel d'équilibre en circuit ouvert.

Pour la première série, la prépolarisation de l'électrode dans l'acide sulfurique lui confère, avant l'addition de formaldéhyde, un état de surface bien défini : platine nu entre 800 et 400 mV/ENH et platine plus ou moins recouvert d'hydrogène au-dessous de 400 mV/ENH. La pente à l'origine des courbes en traits pleins indique une vitesse initiale constante sur le métal nu (750 et 500 mV/ENH) qui diminue légèrement lorsque le recouvrement en hydrogène augmente (310 et 175 mV/ENH).

Dans la seconde série de courbes, la polarisation de l'électrode en présence du combustible conduit à une adsorption des radicaux RO$^{\cdot}$ variable suivant le potentiel, c'est-à-dire suivant leur vitesse d'oxydation électrochimique. Ainsi, à 750 mV/ENH où cette vitesse est maximale, la concen-

tration des espèces électroactives est nulle à l'électrode et sa surface se comporte comme le métal nu, ce que confirme l'identité des deux enregistrements effectués à ce potentiel. Si l'on diminue la vitesse d'oxydation anodique, il y a accumulation sur l'électrode des espèces intermédiaires et les deux séries de courbes se différencient de plus en plus nettement (500 mV/ENH). Dans la zone de la prévague, seuls les atomes d'hydrogène restent oxydés et la régénération des sites actifs ne se faisant plus, la vitesse de déshydrogénation du combustible devient très faible : c'est ce qu'on observe pour les faibles surtensions (310 et 175 mV/ENH).

L'instabilité et l'irréversibilité observées dans la formation de la prévague d'oxydation des combustibles s'interprète donc correctement — à partir de l'hypothèse d'une adsorption déshydrogénante — par l'accumulation sur le catalyseur d'espèces intermédiaires inaccessibles à l'oxydation anodique dans le domaine de potentiel correspondant. Il ressort d'un tel mécanisme d'inhibition que les possibilités d'une stabilisation de l'intensité dans cette zone de la prévague paraissent bien réduites, à moins de réaliser des conditions expérimentales telles que le radical subisse des réactions secondaires conduisant à des espèces susceptibles de se désorber de la surface de l'électrode.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

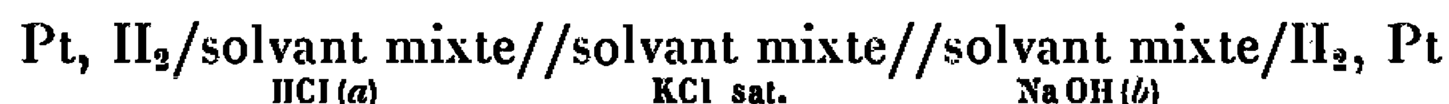
(1) M. W. Breiter et S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 622.
(2) R. Slott, *Thèse*, Massachusetts Institute of Technology, 1963, A. D. 401. 932 U. S. Department of Commerce.
(3) J. E. Oxley, G. K. Johnson et B. T. Buzanski, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 897.
(4) B. I. Podlovchenko, O. A. Petrii et E. P. Gorgonova, *Elektrokhimiya*, 1, 1965, p. 182.
(5) Khira Lal, O. A. Petrii et B. I. Podlovchenko, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 158, 1964, p. 1416.
(6) J. M. Moisson, Rapport Institut Français du Pétrole, n° 12.506, 1965.
(7) B. I. Podlovchenko et E. P. Gorgonova, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 154, 1964, p. 673.

(*Institut Français du Pétrole,*
1 *et* 4, *av. du Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine,*
et *Délégation générale à la Recherche scientifique et technique, Comité Électrotechnique nouvelle.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Échelles d'acidité dans les mélanges d'eau et d'isopropanol.* Note (*) de Mlle **Odile Fillaux**, MM. **René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'emploi d'une pile avec jonctions et d'électrodes d'hydrogène permet la mesure du produit ionique et la détermination des pH dans les mélanges eau-isopropanol. Les variations des pK d'acides et de bases dans ces mêmes mélanges peuvent s'interpréter par l'effet solvant de l'isopropanol.

L'isopropanol (iPrOH) est un bon solvant électrochimique qui présente un domaine d'acidobasicité étendu : $pK_s = 21{,}05$ à 20°C ([1]). Nous avons étudié de façon continue la variation de ce domaine entre l'alcool et l'eau pour la comparer avec les résultats déjà obtenus pour le mélange eau-méthanol [([2]), ([3])]. Le produit d'autoprotolyse des mélanges eau-iPrOH n'est pas connu et nous l'avons déterminé selon une méthode déjà décrite ([4]) au moyen de la pile :



Le produit ionique à mesurer est très faible : la f.é.m. se réduit à

$$E = \frac{2{,}3\,RT}{F}(pK_s + 2\log c + 2\log\gamma_\pm),$$

ce qui, mis sous la forme

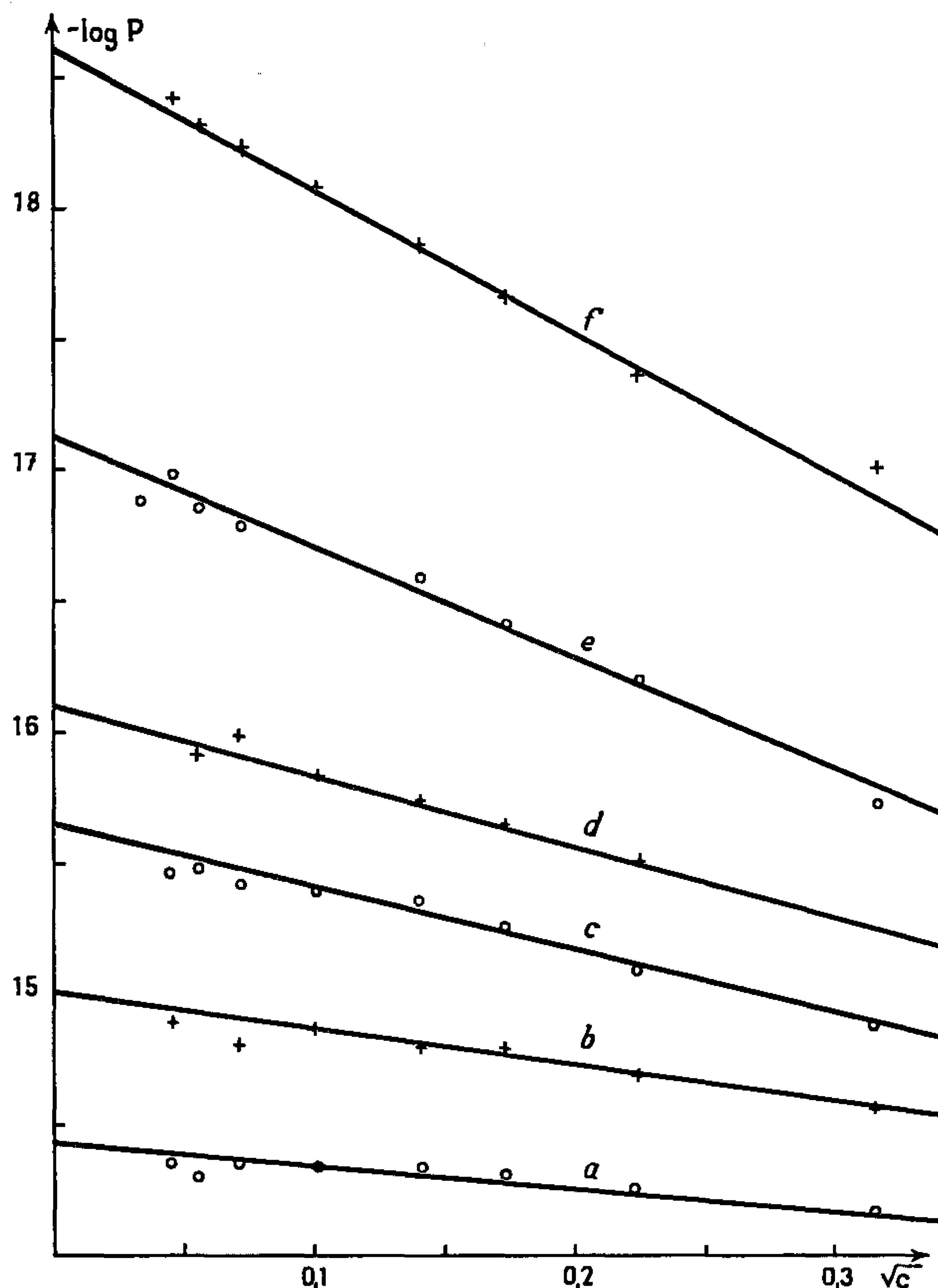
$$\frac{F}{2{,}3\,RT}E - 2\log c = pK_s + 2\log\gamma_\pm$$

permet d'obtenir le pK_s par une extrapolation du type Debye-Hückel (*voir* figure). Les résultats expérimentaux se prêtent bien à une telle extrapolation et permettent de déterminer le pK_s à $\pm$ 0,02 (*voir* tableau). Au cours de cette mesure, la présence d'une électrode de repère au calomel plongeant dans le liquide de jonction nous a permis d'étudier la pile :



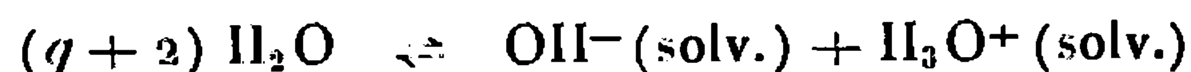
Les courbes E_a et E_b obtenues sont symétriques à $\pm$ 3 mV ce qui indique que les potentiels de jonction doivent être sensiblement constants. Une telle pile peut donc servir à effectuer une mesure de pH. Pour éviter une éventuelle influence de la force ionique sur le potentiel de jonction, nous avons opéré de la façon suivante : une solution chlorhydrique 10^{-2} M dont le pH est calculé par $pH = 2 - \log\gamma_\pm$ sert de référence (le terme $\log\gamma_\pm$ est lu sur la courbe d'extrapolation précédente). Le pH des tampons 10^{-2} M déjà utilisés ([3]) est alors obtenu à partir de la différence entre les potentiels pris par la pile pour la solution chlorhydrique et pour le tampon. Les pH de quelques tampons ont déjà été déterminés ([5]) mais en utilisant une

définition différente qui rend impossible toute comparaison. Nous avons d'autre part déterminé spectrophotométriquement les pK de quelques acides, soit directement par HCl ou NaOH, soit au moyen des tampons précédents (*cf.* tableau). Dans ce dernier cas, les valeurs portées ont été calculées comme en ([3]) sans correction du terme $\log [\gamma(A^-)/\gamma(AH)]$.



Détermination du produit ionique par extrapolation : % iPrOH dans le milieu : *a*, 16 %; *b*, 42,4 %; *c*, 62,7 %; *d*, 73,8 %; *e*, 86,6 %; *f*, 93,5 %.

Résultats. — Le produit ionique des mélanges eau-iPrOH augmente régulièrement par addition d'alcool et atteint 16,2 ver 75 % en iPrOH alors qu'il n'est que de 14,3 dans le mélange eau-MeOH de même pourcentage en alcool. On peut penser que la relative constance de pK_s dans ce dernier cas tient à l'apparition rapide des ions CH_3O^- ce qui limite l'effet de dilution de l'eau. Avec l'isopropanol, l'ion $iPrO^-$ n'existe vraisemblablement pas dans les milieux mixtes : la réaction d'autoprotolyse se réduirait alors à



$$(q+2)\,H_2O \rightleftharpoons OH^-(\text{solv.}) + H_3O^+(\text{solv.})$$

	% i PrOH.							
	16,0.	28,5	42,4.	52,3.	62,7.	73,8.	86,3.	93,5.
(1).....	14,44	14,70	15,01	15,27	15,65	16,10	17,12	18,60
(2).....	2,04	2,05	2,07	2,10	2,12	2,14	2,21	2,55
(3).....	2,18	2,25	2,36	2,52	2,70	3,10	3,55	–
(4).....	4,32	4,59	4,87	5,12	5,36	5,78	6,36	7,10
(5).....	4,87	5,16	5,49	5,74	6,06	6,59	7,21	8,18
(6).....	6,91	6,40	5,94	5,70	5,48	5,25	5,02	5,11
(7).....	9,38	9,18	9,13	9,02	8,91	8,85	8,76	8,91
(8).....	9,70	10,15	10,52	10,80	11,24	–	–	–
(9).....	10,54	10,80	11,05	11,22	11,44	–	–	–
(10).....	10,35	10,77	11,32	11,55	11,90	12,34	12,99	13,99
(11).....	10,90	10,65	10,16	10,01	9,90	9,76	9,62	9,68
(12).....	10,42	10,19	9,92	9,72	9,63	9,53	9,46	9,50
(13).....	9,65	9,41	9,08	8,84	8,64	8,42	8,18	8,26
(14).....	8,84	8,64	8,53	8,45	8,40	8,27	8,16	8,31
(15).....	7,21	7,49	7,65	7,70	–	–	–	–
(16).....	6,58	6,49	6,44	6,39	6,36	6,37	6,49	6,70
(17).....	4,79	4,41	4,02	3,85	3,65	3,45	3,15	3,21
(18).....	3,73	4,00	4,37	4,63	4,90	5,16	5,75	6,79
(19).....	7,30	7,50	7,82	8,03	8,25	8,55	9,08	9,75
(20).....	7,38	7,62	7,93	8,12	8,43	8,74	9,15	9,92
(21).....	8,74	9,05	9,30	9,45	9,65	10,05	10,70	–
(22).....	3,87	3,73	3,88	4,00	4,28	4,53	5,06	5,70
(23).....	3,64	3,58	3,82	4,02	4,21	4,51	5,07	5,56
(24).....	5,14	5,14	5,33	5,48	5,70	6,03	6,55	7,21
(25).....	2,72	2,28	1,74	1,55	1,40	1,20	0,98	1,10
(26).....	2,44	2,20	2,03	1,94	1,83	1,76	1,82	–
(27).....	–	–	13,91	14,02	14,20	14,29	14,72	15,60
(28).....	–	–	14,17	14,29	14,43	14,58	14,98	15,90
(29).....	–	–	–	14,69	14,90	14,90	15,24	16,16

Produit ionique pK_s (1).

pH de HCl. 10^{-2} M (2).

pH de tampons : AH. 10^{-2} M, ANa. 10^{-2} M avec A : oxalate (3), succinate (4), acétate (5), borate (8), carbonate (9), phénate (10), phosphate (15), mandélate (18).

pH de tampons : B. 10^{-2} M, BHCl. 10^{-2} M avec : B : triméthylpyridine (6), éthanolamine (7), pipéridine (11), *n*-butylamine (12), diéthylaminoéthanol (13), diéthanolamine (14), pyridine (17).

pH du tampon : BHCl. 10^{-2} M, BH_2Cl_2. 10^{-2} M avec B : éthylènediamine (16).

pK d'acides AH : para, ortho et métanitrophénol (19, 20, 21), dinitro-2.4 -2.6 et -2,5 phénol (22, 23, 24), dinitro-4.4′ diphénylamine (27), nitro-3 carbazole (28) et dinitro-2.4 aniline (29).

pK (BH^+) : jaune de beurre (25), paraaminoazobenzène (26).

et par suite le diagramme $pK_s = f[\log(H_2O)]$ devrait conduire à une droite de pente $q + 2$. Nous ne disposons pas des données de tension de vapeur qui permettraient un calcul correct de (H_2O), et nous avons donc dû assimiler activité et fraction molaire, ce qui n'affecte pas trop l'alignement mais laisse une incertitude sur la pente, comprise entre 6 et 10. Les acides chargés BH^+ présentent dans ces milieux le comportement habituel avec un minimum de pK vers 85 % de solvant organique. Nous avons montré

sur la métanitraniline ([3]) que ce comportement est lié au tracé des courbes de solubilité. Les diagrammes $pK_{exp} + \log N_{H_2O} = f(\log N_{iPrOH})$ conduisent à des points sensiblement alignés sur des droites de pentes plus faibles que dans le cas du méthanol ($p = 2$ pour la pyridine et le jaune de beurre, $p = 1$ pour la métanitraniline et le paraaminoazobenzène) et pas toujours entières ($p = 1,5$ pour la pipéridine et la *n*-butylamine). Avec les acides non chargés AH, nous avons observé plusieurs cas d'augmentation d'acidité accompagnant la chute de la constante diélectrique globale. Ainsi le pK de l'hexanitrodiphénylamine chute par addition de iPrOH à un point tel qu'il cesse d'être mesurable au-delà de 35 % iPrOH, les dinitro-2.4 et -2.6 phénol présentent un léger minimum de pK vers 25 % de solvant organique et l'on observe aussi un minimum de pK avec la trinitroaniline. Ces phénomènes inexplicables par la théorie électrostatique, ne peuvent être interprétés qu'en faisant intervenir la stabilisation des ions par le solvant organique.

Le tableau de résultats permet de tracer le diagramme de passage de l'eau à l'isopropanol. L'augmentation du domaine d'acidité renforce l'effet de variation de pK de sorte qu'on peut accéder facilement au domaine d'ionisation d'un acide aussi faible que la dinitro-2.4 aniline dans tous les solvants mixtes comportant plus de 50 % d'isopropanol.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

([1]) R. Schaal et A. Tézé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1783.
([2]) R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 353.
([3]) R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 911.
([4]) R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 282.
([5]) H. Berge et P. Jeroschewski, *Z. Anal. Chem.*, 203, n° 2, 1964, p. 81.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire Chimie* 4,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Préparation du disiliciure de titane par électrolyse ignée.* Note (*) de M. **Jacques Beaudouin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le disiliciure de titane est préparé à température relativement basse par électrolyse ignée d'un bain de fluosilicate de potassium dissolvant l'oxyde métallique. Le rendement en siliciure s'établit à 22 %. La pureté des constituants de l'électrolyte détermine celle du produit obtenu dont la composition correspond à un léger excès de titane : des trichites de Ti_5Si_3 y forment une seconde phase à haute température.

La préparation des composés de silicium et des métaux de transition peu fusibles des groupes IV B, V B, VI B du tableau périodique met en jeu des réactions chimiques à haute température. Le disiliciure de titane peut ainsi être obtenu par la réduction de l'oxyde du métal par le silicium. On a cherché, dans le présent travail, à produire cette réaction à température peu élevée et en milieu fluide propre à assurer l'homogénéité de la température et de la composition du milieu réactionnel.

1. Choix de la méthode de préparation. — 1° La présence de l'ion silicium Si^{4+} dans le fluosilicate de potassium fondu a déterminé le choix de la méthode de préparation.

Petit et Bourlange [1] ont montré par des études cryométriques dans le bromure de potassium, vers 730°C, que l'anion SiF_6^{--} se dissocie totalement à haute dilution selon la formule



$$SiF_6^{--} \rightarrow Si^{4+} + 6F^{-}.$$

Il est ainsi possible d'envisager la décharge électrolytique du silicium, en présence d'oxyde de titane à l'état dissous. Les conditions thermiques de l'électrolyse sont à déterminer avec soin.

Aux températures trop élevées, la décomposition du fluosel est accélérée et, d'une façon générale, le rendement électrolytique décroît.

Aux températures trop basses, l'ion silicium n'est plus libre dans le bain mais complexé dans l'ion fluosilicique, tandis que la solubilité de l'oxyde n'est plus assurée à un taux de concentration suffisant. Des observations sur l'aspect des dépôts cathodiques ont conduit à fixer la température limite inférieure à 700°C.

L'expérience a montré que l'emploi de fluorures de sodium et de potassium comme fondant apporte une solution valable à plusieurs points de vue :

— il existe un eutectique ternaire SiF_6K_2-NaF-KF à 684°C;

— le mélange par fusion des trois constituants du bain se fait aisément;

— dans le domaine utile de température, la composition du bain n'évolue que très lentement;

— la solubilité de l'oxyde est satisfaisante à 725°C.

2° En étudiant les réactions aux électrodes, on peut définir les rendements.

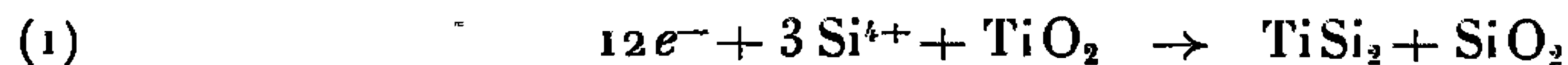
Le mélange initial possède à l'état fondu la structure suivante : molécules : SiF_4, TiO_2; cathions : Si^{4+}, Na^+, K^+; anions : SiF_6^{--}, F^-, auxquels s'ajoutent des composés résultant d'interactions chimiques entre TiO_2 et KF.

On peut admettre deux hypothèses :

— l'ion silicium se décharge avant les ions alcalins;

— le fluor ne se dégage pas en présence d'oxyde dissous, mais déplace l'oxygène.

a. A la cathode le silicium réduit l'oxyde de titane et donne le sesquioxyde Ti_2O_3. Mais l'aboutissement de la réaction



$$(1)\qquad 12e^- + 3\,Si^{4+} + TiO_2 \rightarrow TiSi_2 + SiO_2$$

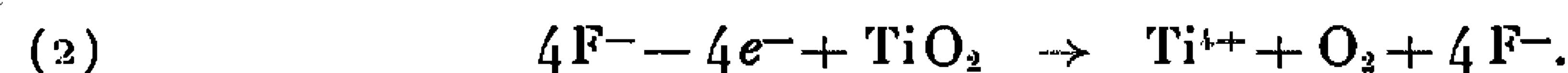
est vraisemblablement obtenu par stade à la faveur du milieu igné extrêmement ionisant.

La production d'une molécule de disiliciure demande le transfert de douze électrons, d'après l'équation (1). La masse de siliciure formé s'évalue par la loi de Faraday :

$$m = \frac{M}{12 \times 96\,494} It,$$

où M est la masse molaire du disiliciure. Le rendement de courant ρ_c est le rapport de la masse effectivement recueillie sur la valeur de m.

b. A l'anode, le fluor transforme l'oxyde de titane en sel fluoré. Cette électrode joue ainsi le rôle d'une source d'ions titane selon l'équation



$$(2)\qquad 4F^- - 4e^- + TiO_2 \rightarrow Ti^{4+} + O_2 + 4F^-.$$

Deux processus concourent donc à la formation du disiliciure :

— réduction de l'oxyde par le silicium;

— combinaison des éléments après double décharge primaire des ions Ti^{4+} et Si^{4+}.

A ces deux réactions correspondent des valeurs différentes de la quantité de siliciure recueillie par rapport à la quantité d'oxyde introduite, soit

$$\rho_u = \frac{\text{Masse de titane recueillie } (TiSi_2)}{\text{Masse de titane introduite } (TiO_2)}.$$

α. Dans le premier processus, en traçant la courbe de la consommation de l'oxyde en fonction du temps, il est possible d'évaluer la proportion d'oxyde réagissant à la cathode.

A l'anode et à la cathode, les quantités d'oxyde, respectivement C_a et C_c, sont transformées proportionnellement au temps à intensité constante. Il en est de même de la totalité de l'oxyde définie par

$$C_{ox} = C_c + C_a.$$

D'après (1) et (2) la relation entre C_c et C_a s'écrit

$$C_a = 3C_c.$$

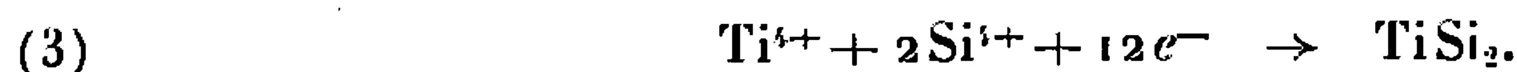
Il en résulte que

$$C_e = \frac{1}{4} C_{ox}.$$

La valeur maximale de ρ_u s'établit ainsi à

$$\rho_u = \frac{C_e}{C_{ox}} = \frac{1}{4}.$$

β. Dans le second processus, on a



(3) $$Ti^{4+} + 2Si^{4+} + 12e^- \rightarrow TiSi_2.$$

Dans cette hypothèse, tout l'oxyde est transformé à l'anode. Les équations (2) et (3) donnent donc

$$C_e = \frac{1}{3} C_{ox},$$

d'où

$$\rho_u = \frac{1}{3}.$$

Pratiquement, les deux processus ont lieu concurremment au cours de l'électrolyse.

En définitive, la valeur de ρ_u est située entre 25 et 33 %.

2. Mode opératoire. — L'appareillage est en graphite, les électrolyses ont lieu sous argon.

A 725°C la tension moyenne vaut 2 V si l'intensité est maintenue à 3 A, pour un bain dont la composition s'écrit

$$SiF_6K_2 = 0{,}14; \quad KF = 0{,}46; \quad NaF = 0{,}34; \quad TiO_2 = 0{,}056.$$

Les cristaux d'aspect métallique recueillis à la cathode contiennent des imbrications profondes de composés siliceux. Le traitement à l'acide chlorhydrique dilué, après broyage, ne parvient pas à éliminer ces impuretés. En revanche, la fusion du siliciure permet d'obtenir des échantillons purifiés.

3. Résultats. — Des résultats intéressants sont obtenus dans les rendements, la pureté des échantillons et leur homogénéité.

Le rendement utile ρ_u atteint en moyenne 22 %.

Le rendement de courant s'établit en moyenne à 70 %, mais sa valeur maximale, en début d'électrolyse, dépasse 90 %. Le fait s'interprète aisément si l'on observe que les premiers cristaux sont exclusivement obtenus par réduction de l'oxyde : il se forme de la silice qui se dissout dans le bain et modifie localement la composition. Le magma visqueux qui en résulte protège les cristaux de la corrosion par le bain. Au contraire, le siliciure formé par double décharge ionique subit une corrosion intense de la part du bain.

La pureté des échantillons varie avec celle du bain car le siliciure se forme dans une réaction secondaire. Avec des produits purs (KF, SiF_6K_2)

et purs pour analyse (NaF, TiO_2) on obtient 300.10^{-6} d'impuretés cathioniques.

L'analyse chimique révèle une composition globale enrichie en titane par rapport à la phase $TiSi_2$, soit 48 % au lieu de 46,1 %. Les traitements thermiques révèlent en faible proportion sous forme de trichites la phase Ti_5Si_3. L'élimination de ces cristaux est immédiate au cours de l'homogénéisation par fusion, si l'on ajoute de petites quantités de silicium représentant un excès par rapport à la composition stœchiométrique $TiSi_2$.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) G. PETIT et C. BOURLANGE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2833.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude voltammétrique du diméthylsulfoxyde (DMSO). Mise au point d'une électrode de référence et détermination du domaine d'électroactivité en présence de platine poli.* Note (*) de Mme **Jacqueline Courtot-Coupez** et M. **Maurice Le Demezet**, transmise par M. Henri Moureu.

Une électrode de référence utilisant le système oxydoréducteur $Ag/AgCl_2^-$ et fonctionnant dans le diméthylsulfoxyde a été mise au point. Les domaines d'électroactivité de ce solvant, en présence de perchlorate de lithium, sodium, potassium ou d'ammoniums quaternaires comme électrolyte indifférent, ont été déterminés dans le cas de l'électrode de platine poli. Les variations du domaine d'électroactivité en fonction de la teneur en eau du milieu ont été étudiées.

Certaines propriétés physicochimiques du diméthylsulfoxyde, composé liquide à la température ordinaire [F 18,45°C ([1])] qui possède à la fois un excellent pouvoir solvant et une constante diélectrique relativement élevée ($\varepsilon = 48,9$ à 20°C) ([1]) font de ce solvant dissociant un milieu d'un grand intérêt en électrochimie.

Diverses études polarographiques ont été publiées [([2]), ([3])]; par contre peu nombreuses sont celles concernant l'utilisation d'électrodes solides [([4]), ([5])], ([6])]. Ces différents travaux n'ont pas mis en évidence l'influence de la teneur en eau sur les propriétés électrochimiques du diméthylsulfoxyde.

Nous donnons dans cette Note les résultats préliminaires concernant le domaine d'électroactivité du solvant. Les détails expérimentaux seront publiés par ailleurs ([7]).

1. *Mise au point d'une électrode de comparaison.* — Nous avons tout d'abord étudié le système oxydoréducteur Ag/Ag^+ car il est souvent utilisable comme système de référence dans les solvants [électrode dite de Pleskov dans l'acétonitrile par exemple ([8])].

La figure 1 représente les courbes voltammétriques du système Ag/Ag^+ en présence de perchlorate de lithium comme électrolyte indifférent (électrode tournante d'argent). La hauteur du palier de réduction de Ag^+ est proportionnelle à sa concentration en solution. L'analyse mathématique des courbes montre que le système n'est pas très rapide. Les mesures potentiométriques à courant nul donnent des résultats évoluant en fonction du temps; un précipité apparaît dans la solution (il s'agit vraisemblablement de $AgClO_4$). Ces phénomènes rendent inutilisable, en présence d'un perchlorate, une électrode de comparaison du type Ag/Ag^+.

Tenant compte de la nature des différents composés de l'argent (I) décrits dans le diméthylsulfoxyde, nous avons étudié le système oxydoréducteur Ag/Ag^+ en milieu complexant.

L'addition progressive de chlorure à une solution de nitrate d'argent conduit successivement à la précipitation de AgCl, puis à sa redissolution sous forme du complexe $AgCl_2^-$. En présence d'un excès de chlorure, pratiquement la totalité de l'argent (I) en solution est sous forme $AgCl_2^-$ ([5]). Dans ces conditions, les courbes voltammétriques obtenues sont analogues à celles du système Ag/Ag^+ et leur analyse mathématique montre que le système $Ag/AgCl_2^-$ n'est pas très rapide. Cependant, les mesures potentiométriques à courant nul donnent des résultats stables et reproductibles

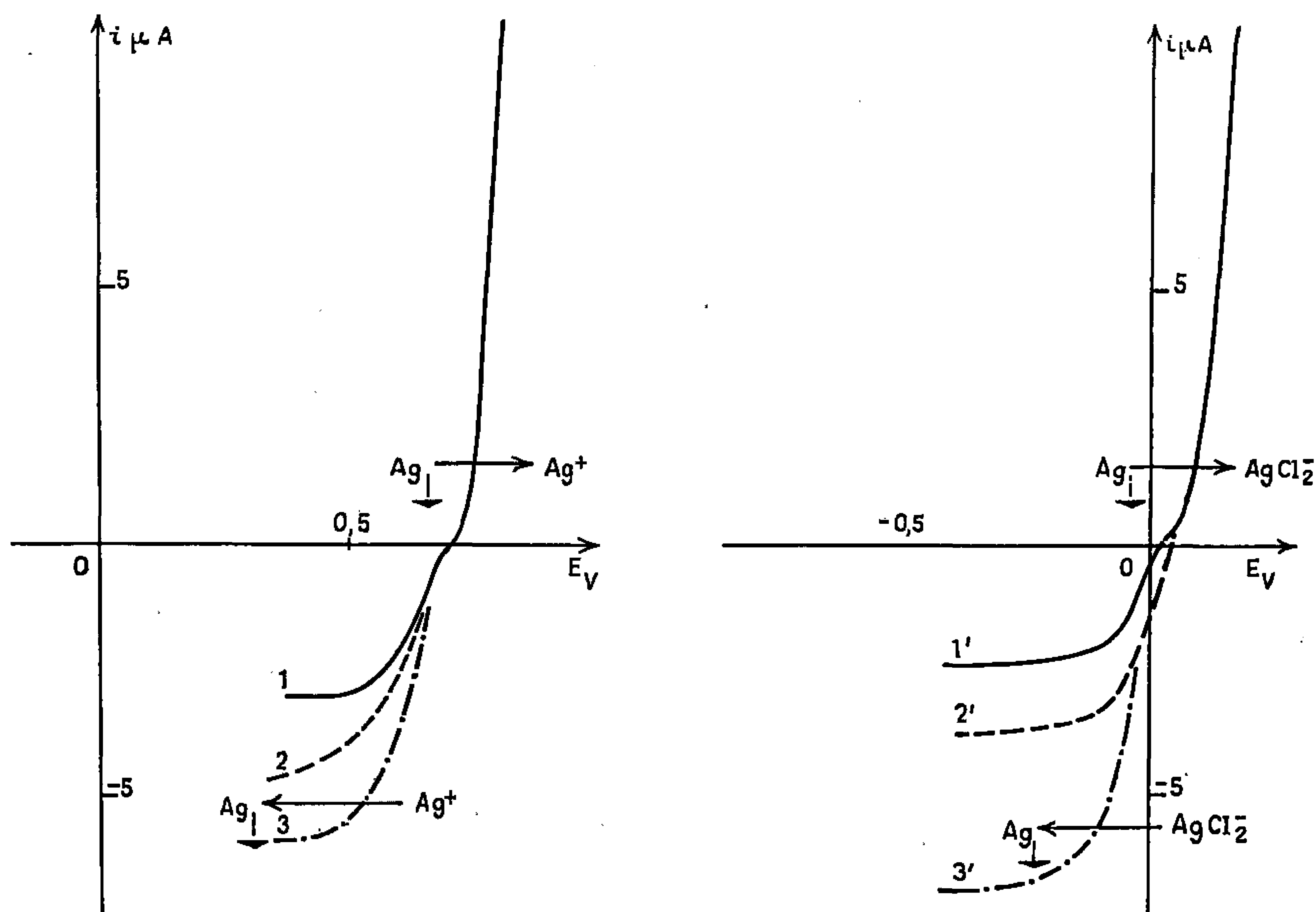


Fig. 1. — Système oxydoréducteur Ag/Ag (I). Électrolyte indifférent $LiClO_4$ 0,1 M.

Courbe 1 : $AgNO_3$ 2.10^{-3} M; Courbe 1' : LiCl 0,1 M + $AgNO_3$ $1,33.10^{-3}$ M;
» 2 : $AgNO_3$ 3.10^{-3} M; » 2' : LiCl 0,1 M + $AgNO_3$ 2.10^{-3} M;
» 3 : $AgNO_3$ 4.10^{-3} M; » 3' : LiCl 0,1 M + $AgNO_3$ 4.10^{-3} M.

pour des concentrations données d'argent (I) et de chlorure [argent (I) variant de 0,0005 à 0,01 M; chlorure de 0,005 à 1 M].

L'électrode de référence utilisée dans la suite de notre travail est constituée par la demi-pile $Ag/AgCl_2^-$ 0,001 M, LiCl 0,1 M. L'argent (I) est préparé par oxydation anodique d'un fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure de lithium 0,1 M. La différence de potentiel entre deux quelconques de ces électrodes reste toujours inférieure à 5 mV. Chaque électrode atteint son potentiel d'équilibre en 24 h, potentiel qui demeure constant dans le temps (l'observation a porté sur le potentiel de demi-vague du ferrocène et s'est étendue sur 45 jours).

2. *Domaine d'électroactivité sur platine poli.* — Les domaines observés avec divers électrolytes indifférents sont donnés dans le tableau ci-après, la teneur en eau étant précisée dans chaque cas.

Courbe.	Électrolyte.	Lim. Cat. (V).	Lim. An. (V).	Domaine (V).	H_2O (p. p. m.)
1.........	$LiClO_4$	—3,05	+1,73	4,80	220
2.........	$KClO_4$	—2,70	+1,73	4,43	300
3.........	Et_4NClO_4	—2,57	+1,73	4,30	300
4.........	$NaClO_4$	—2,45	+1,73	4,18	360

Les potentiels indiqués comme limites sont ceux pour lesquels la densité de courant à l'électrode atteint 1 mA/cm².

La limite du domaine cathodique correspond, dans le cas des perchlorates alcalins, à la réduction du cation en métal. Dans l'état actuel de nos

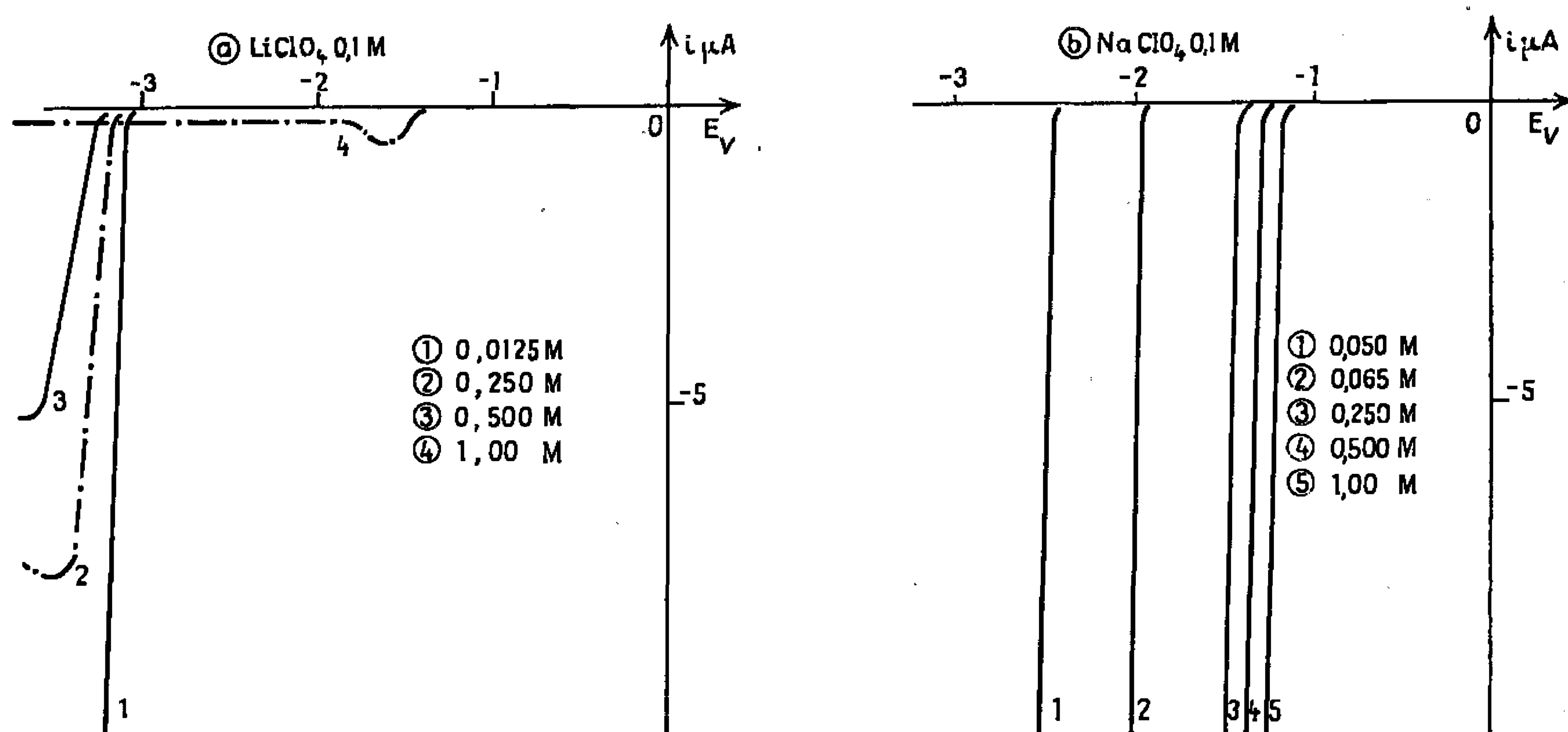


Fig. 2. — Influence de l'eau sur la barrière cathodique. Platine poli.

recherches, nous ne pouvons attribuer avec certitude la limitation anodique à l'oxydation de l'ion ClO_4^- en radical $ClO_4^{\cdot}$, plutôt qu'à l'oxydation du diméthylsulfoxyde lui-même.

Influence de l'eau. — L'addition d'eau modifie considérablement l'étendue du domaine d'électroactivité. Cette variation est surtout due, dans le cas des électrolytes que nous avons utilisés, au déplacement de la barrière cathodique.

La limite anodique est modifiée de la même façon pour les quatre perchlorates cités. Plus la teneur en eau augmente, plus l'oxydation du milieu est facilitée; la barrière anodique se déplace de 0,25 V lorsque la concentration de l'eau passe de 0,02 à 1 M.

Les phénomènes observés en réduction diffèrent selon qu'il s'agit du perchlorate de lithium ou des trois autres perchlorates étudiés qui ont, eux, un comportement analogue. La figure 2 *a* représente les limites cathodiques

qu'on obtient expérimentalement lorsque, dans une solution 0,1 M en $LiClO_4$, la concentration de l'eau varie de 0,01 à 1 M. Dans un premier temps, la barrière se présente comme un maximum d'intensité qui décroît puis disparaît complètement; pour une teneur en eau molaire, il y a apparition d'une vague vers — 1,5 V et dépôt d'une couche non conductrice sur l'électrode.

Dans le cas des autres perchlorates étudiés, en particulier du perchlorate de sodium (*fig.* 2 *b*), l'addition d'eau facilite la réduction du milieu; la barrière cathodique se déplace de 1 V lorsque la concentration de l'eau passe de 0,01 à 1 M. L'eau résiduelle joue donc un rôle extrêmement important sur l'étendue du domaine d'électroactivité. Il semble que la différence entre nos résultats et ceux précédemment publiés [domaine de 2,55 V ([4]) au lieu de 4,20 V obtenu dans le cas de $NaClO_4$] doive être attribuée à la trop grande teneur en eau du solvant employé par les auteurs ainsi qu'à la diffusion des chlorures de l'électrode au calomel utilisée comme référence.

Nous pensons avoir démontré que le diméthylsulfoxyde possède, en présence de platine poli, un domaine d'électroactivité beaucoup plus vaste que celui qui lui est généralement attribué. Ce solvant paraît donc d'un aussi grand intérêt en électrochimie que ceux couramment utilisés : acétonitrile et diméthylformamide en particulier.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

([1]) W. H. Smyrl, *N. O. L. C.*, Report 597, 1964, p. 30.
([2]) V. Gutmann et G. Schober, *Z. Analyt. Chem.*, 171, 1959, p. 339.
([3]) T. Burrus, *Thèse*, Université du Tennessee, 1962.
([4]) B. Reddy, *Thèse*, Université du Minnesota, 1960. I. M. Kolthoff et T. B. Reddy, *J. Electrochem. Soc.*, 108, n° 10, 1961, p. 980.
([5]) M. C. Giordano, J. C. Bazan et A. J. Arvia, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 741.
([6]) D. T. Sawyer et J. L. Roberts Jr, *J. Electr. Chem.*, 12, n° 2, 1966, p. 90.
([7]) J. Courtot-Coupez et M. Le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
([8]) V. A. Pleskov, *J. Phys. Chem.* (U. R. S. S.), 22, 1948, p. 351.
([9]) T. Skerlak et V. Milicevic, *Glasnik Drustva Hemicara*, 11, 1962, p. 49.

(Laboratoire de Chimie analytique, Collège Scientifique Universitaire, Brest, Finistère.)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de l'état de surface sur la corrosion par piqûres de tôles d'aciers doux phosphatées.* Note (*) de MM. **Edward Labib Ghali**, **Jacques Voeltzel** et **André Hache**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors d'une précédente étude ([1]) sur la phosphatation de l'acier nous avons constaté que peu de travaux mettaient en relief le rôle de l'état de surface sur la germination et la croissance des films de phosphate dont la structure physicochimique est directement liée à la protection. Nous avons donc étudié au moyen de méthodes électrochimiques la résistance à la corrosion par piqûres d'un acier protégé par phosphatation, en fonction de la rugosité et de l'état physicochimique de la surface de l'acier avant phosphatation.

Les essais portent sur des échantillons de tôles de 8/10 de millimètre d'épaisseur et de 50 mm de côtés découpés, pour chaque série d'essais dans une même bande d'acier Martin extra-doux « calmé » dont la composition est la suivante :

C, 0,07; S, 0,02; N, 0,004; P, 0,003; Mn, 0,28; Cr, 0,024; Cu, 0,07; Ni, 0,058; Si, n. v.; Al_t, 0,063; Al_c, 0,013.

Après divers traitements de la surface, la phosphatation du métal est réalisée, dans tous les cas, dans un bain de phosphate de zinc en présence de nitrite, à la température de 90°C durant 30 mn.

Les différents états de surface de l'acier avant phosphatation sont obtenus, soit par polissage électrolytique, soit par sablage au moyen de quatre sables de même nature, de granulométrie croissante bien définie. Un dispositif automatique de sablage permet d'obtenir, par déplacement contrôlé de l'éprouvette une très bonne reproductibilité de l'état de surface ainsi préparé.

Des échantillons à l'état brut de laminage (laminage à froid, recuit et passe de finition), dégraissés à chaud, puis phosphatés servent de référence.

La détermination du potentiel de rupture de la couche de phosphate par voie électrochimique permet d'apprécier sa résistance à la corrosion. Pour déterminer ce potentiel, l'échantillon phosphaté est placé dans une cellule dans laquelle circule un électrolyte à base de phosphate de sodium contenant des ions chlore et totalement désaéré par barbotage d'argon. On augmente alors lentement (1 ou 2 V/h) le potentiel de l'échantillon en commençant l'essai au potentiel de dissolution et simultanément le courant de corrosion est enregistré. Suivant les conditions utilisées, l'augmentation du courant de corrosion est plus ou moins rapide et dans certains cas la

forme oscillante de la courbe est bien représentative de la formation des piqûres. Nous avons choisi pour nos mesures :

L'électrolyte : PO_4HNa_2, $12\,H_2O$, 0,1 M + Cl Na, 0,1 M avec $-dE/dt = 0{,}28$ mV/s et 20°C.

TABLEAU I.

Effet du sablage et du polissage électrolytique sur la corrosion par piqûres de la surface phosphatée dans un milieu :
(0,1 M ClNa + 0,1 M PO_4HNa_2, $12H_2O$) de pH 8,8.

État de surface.	Brut de laminage.	Poli électro-lytiquement.	Sablé. Diamètre moyen des grains de sable (mm). 0,200.	0,315.	0,500.	0,800.
Critère de rugosité (*)...	1,2	0,40	2,64	4,00	4,80	5,80
Grains (**)......	Assez fins	Très gros	Très fins	Fins	Moyens	Gros
Corrosion (***)..	18-23	60-80	3-5		8-12	28-34
État (****).......	A	B	C		D	E

(*) Écart moyen arithmétique Ra (μm). (Moyenne de cinq mesures obtenues avec un Rugosimètre Hommel-Tester).

(**) de la couche de phosphatation.

(***) par piqûres (écarts maximaux de six essais pour chaque surface phosphatée) [Cb/2 h au potentiel de + 600 mV (E. C. S.)].

(****) de la surface phosphatée après l'essai au potentiostat.

A. Piqûres sur toute la surface.
B. État de surface très endommagé.
C. État de surface assez bon avec quelques piqûres superficielles.
D. Attaque de quelques points.
E. Piqûres nombreuses et profondes.

Cette méthode qualitative permet de classer les couches de phosphate en fonction de l'aspect des courbes intensité-potentiel. Ce classement est complété par une mesure coulométrique effectuée à un potentiel choisi de telle sorte qu'il y ait dans tous cas corrosion par piqûres.

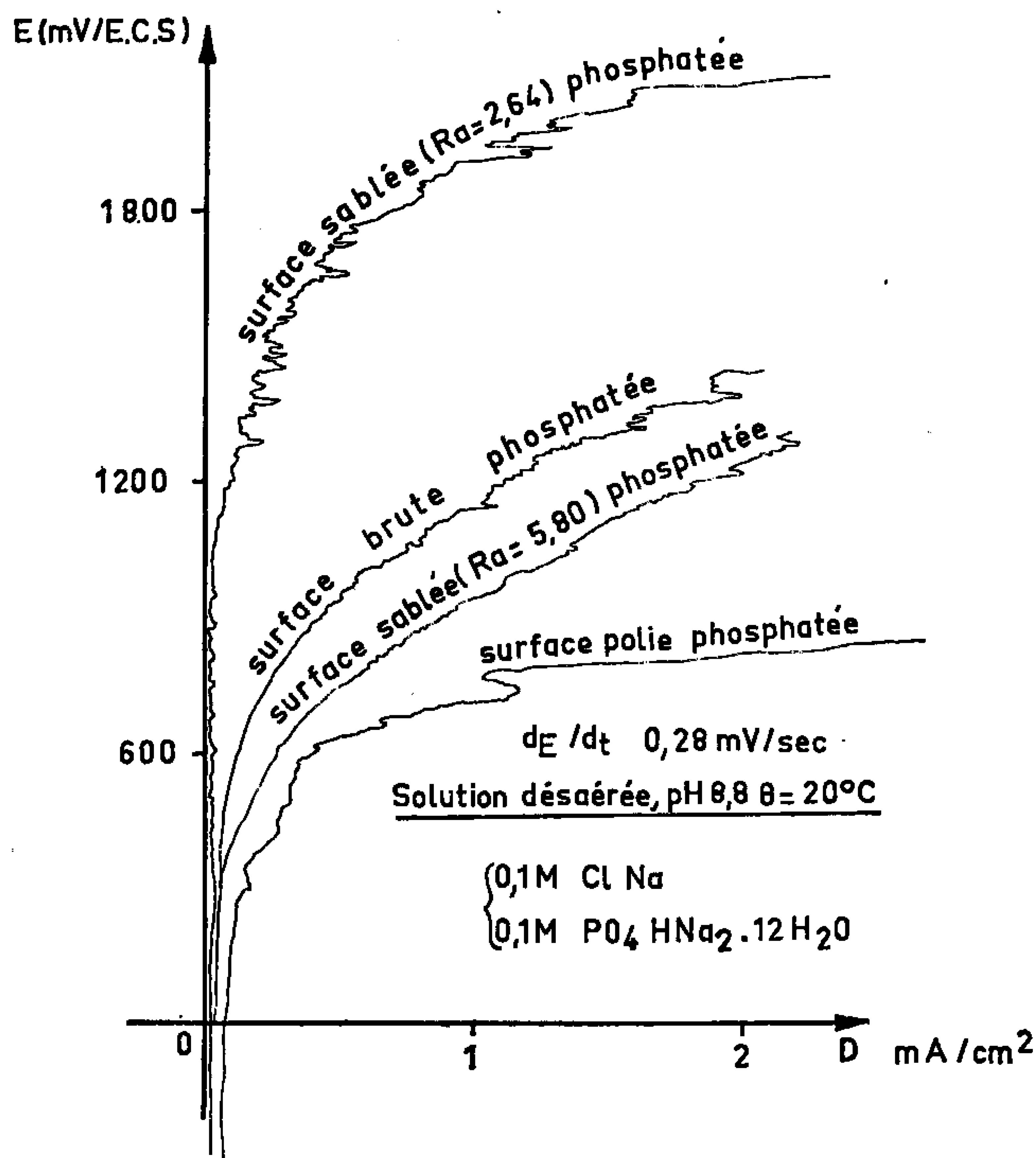
L'observation des courbes obtenues précédemment a montré qu'une valeur de 600 mV (E. C. S.) convenait pour ces essais.

Les courbes de la figure donnent une idée de la protection conférée par les couches de phosphate contre la corrosion par piqûres. Nous avons de plus indiqué dans le tableau I les observations et les résultats relatifs à l'ensemble des échantillons étudiés.

Le mécanisme de la phosphatation de l'acier comprend un processus électrochimique (réaction entre le métal et le bain), puis chimique (précipitation du phosphate sur la surface traitée). La formation de la couche de phosphate dépend de la réactivité électrochimique du métal. Afin d'être en mesure d'interpréter les résultats des réactivités présentées par les surfaces brutes, polies et sablées, nous avons soumis les échantillons, avant phosphatation, à l'épreuve de l'attaque acide [2]. L'essai utilisé consiste

à attaquer les échantillons durant un temps très court — pour ne tenir compte que de l'état superficiel — dans de l'acide chlorhydrique à pH 1,2 à 80°C et mesurer, soit la quantité d'hydrogène dégagée par la réaction, soit la perte de poids subie par l'échantillon.

Ces mesures ont montré que la vitesse d'attaque de la surface sablée (Ra, 2,64) est trois fois plus importante que celle de la surface brute qui est elle-même trois fois supérieure à celle de la surface polie électrolytiquement.



Effet du sablage et du polissage électrolytique sur la corrosion par piqûres de surfaces phosphatées.

Le polissage électrolytique effectué en milieu phosphochromique conduit à un état de surface peu rugueux et d'une faible réactivité électrochimique. Dans ces conditions, le nombre de sites actifs, c'est-à-dire de points de germination des cristaux de phosphate est réduit, ce qui provoque des grains volumineux d'une médiocre valeur protectrice.

La surface brute de laminage présente elle aussi une certaine passivité mais celle-ci est irrégulière et peu stable.

La couche de phosphate obtenue sur la surface brute de laminage est constituée par des grains relativement fins jouissant d'une valeur protectrice moyenne.

Le sablage détruit totalement la passivité de la surface et multiplie considérablement le nombre de germes : les couches de phosphate formées peu épaisses et à grains très fins sont alors très résistantes vis-à-vis de la corrosion par piqûres.

On pourrait penser qu'en augmentant la rugosité par un sablage avec des grains plus gros on augmenterait la réactivité électrochimique du métal et de ce fait l'efficacité de la phosphatation. En réalité, une rugosité trop importante provoque une germination hétérogène conduisant à une couche irrégulière constituée par des grains grossiers de phosphate d'un médiocre pouvoir protecteur.

Dans le cas particulier des tôles d'acier extra-doux traitées par sablage, une phosphatation efficace nécessite la préparation d'un état de surface aussi réactif que possible mais présentant néanmoins une faible rugosité.

Les méthodes électrochimiques utilisées ont permis de mettre en évidence les préparations de surface capables de conférer à l'acier, lors de sa phosphatation, la meilleure protection contre la corrosion.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) A. HACHE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 102.

(2) E. LABIB-GHALI, J. VOELTZEL et A. HACHE, *Colloque des États de Surface*, Paris, 10 et 11 mai 1966.

(*I R S I D*,
185, *rue du Président-Roosevelt*,
Saint-Germain-en-Laye, *Yvelines*.)

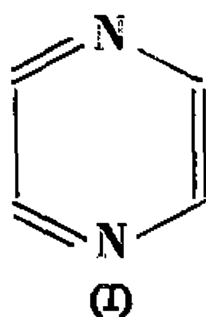
PHOTOCHIMIE. — *Sur une isomérisation photochimique de la pyrazine.*

Note (*) de Mmes **Françoise Lahmani, Nina Ivanoff** et M. **Michel Magat**, présentée par M. Jacques Duclaux.

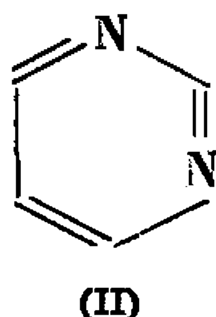
Formation de la pyrimidine à partir des solutions de pyrazine dans quelques solvants organiques, irradiées par la lumière ultraviolette de 2 537 Å.

Pendant ces deux dernières années, plusieurs équipes de chercheurs ont mis en évidence des réactions photochimiques d'isomérisation pour des hydrocarbures aromatiques tels que le ditertiobutylbenzène (1), le tritertiobutylbenzène (2), le tétratertiobutylbenzène (3), et les dérivés diméthyles (4) et triméthyles (5) du benzène. Ainsi, par exemple, l'irradiation de l'ortho-diméthylbenzène conduit à la formation du méta et du paradiméthylbenzène (4). En utilisant des composés marqués, Wilzbach et Kaplan ont prouvé que ces réactions résultaient d'une transposition d'un atome de carbone du noyau benzénique et ont pu mettre en évidence les intermédiaires [(3), (5)].

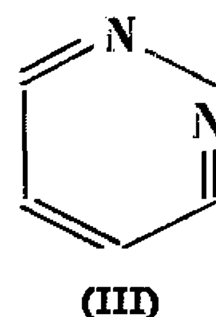
En ce qui concerne de telles réactions de transposition dans les hétérocycles, leur existence avait été démontrée pour des cycles à 5 atomes, à savoir : le pyrazole en imidazole (6), les thiophènes substituées en position 2 en thiophènes substituées en position 3 (7) et le 3.5-diphénylisoxazole en 2.5-diphénylisoxazole (8). Nous nous sommes demandé si l'on pouvait observer de tels réarrangements pour des hétérocycles à 6 atomes de la série des diazines, à savoir la pyrazine (I), la pyrimidine (II) et la pyridazine (III)



(I)



(II)



(III)

Les présentes expériences ont porté sur la photo-isomérisation de la pyrazine par la raie de mercure 2 537 Å. Nous avons pu effectivement observer la transformation de la pyrazine (I) en pyrimidine (II).

Partie expérimentale. — Des ampoules de quartz scellées sous vide contenant une solution 2.10^{-2}M de pyrazine, chromatographiquement exempte de pyrimidine, ont été irradiées à 25°C avec une lampe à vapeur de mercure dont on a isolé la raie 2 537 Å par un filtre de chlore. La dose totale en 16 h a été de $1,2.10^{21}$ quanta. La dose exacte absorbée ne peut pas être déterminée avec précision, à cause du dépôt au cours de l'irradiation d'un polymère jaune sur les parois de l'ampoule.

A la fin de l'irradiation, les solutions ont été analysées par chromatographie en phase vapeur sur une colonne de « Carbowax 1500 » à 140°C avec l'azote comme gaz porteur. Les chromatogrammes révèlent la formation de plusieurs composés; un des pics coïncide avec celui de la pyrimidine, ce composé représentant moins de 1 % de la pyrazine initialement présente. Les bases azotées ont ensuite été extraites à l'eau et la couche aqueuse chromatographiée dans les mêmes conditions que précédemment. Le composé correspondant au pic de la pyrimidine a été recueilli à la sortie de la colonne et son spectre d'absorption mesuré. Le spectre coïncide avec celui de la pyrimidine donné dans la bibliographie ([9]). Pour confirmer ce résultat, nous avons opéré d'une façon identique sur un mélange témoin de para et de méta-diazine (séparation chromatographique, puis analyse spectrophotométrique). Étant donné les faibles quantités formées, nous n'avons pas utilisé d'autres moyens d'analyse.

Cette réaction se produit dans les différents solvants organiques utilisés, mais il semble que le rendement dépende quelque peu du solvant, l'iso-octane paraissant donner les meilleurs résultats. Pour les raisons indiquées plus haut, le rendement quantique de la réaction n'a pu être déterminé avec précision, mais il paraît se situer vers 0,001 dans l'iso-octane.

La présence de l'isomère ortho [pyridazine (III)] n'a pu être mise en évidence. Ceci ne contredit pas les résultats de Wilzbach et Kaplan ([4]) lesquels ne trouvent pas de déplacements 1.3 dans le cas des diméthylbenzènes.

Il semble que la réaction décrite ici ne soit pas réversible : l'irradiation ultraviolette dans les mêmes conditions d'une solution de pyrimidine n'a pas conduit à la formation de pyrazine en quantité décelable expérimentalement.

(*) Séance du 26 septembre 1966.

([1]) A. W. Burgstahler, P. L. Chien et M. O. Abdel Rahman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2940 et 5281.
([2]) K. E. Wilzbach et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4004.
([3]) E. M. Arnett et J. M. Bollinger, *Tetrahedron Lett.*, 1964, p. 3803.
([4]) K. E. Wilzbach et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2307.
([5]) L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown et S. S. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 676.
([6]) H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth et H. Schmid, *Tetrahedron Lett.*, 1964, p. 2999.
([7]) H. Wynberg et H. Van Driel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3998.
([8]) E. F. Ullmann et B. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1844.
([9]) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1240.

(*Laboratoire de Chimie physique, Physico-Chimie des Rayonnements, Faculté des Sciences, Orsay, Essonne.*)

MÉTALLURGIE. — *Nouvelle méthode quantitative pour l'étude des transformations dans l'état solide : application à la détermination de l'épaisseur de la zone déchromée dans un acier* 18-8 *sensibilisé*. Note (*) de MM. **Roger J. A. Potvin** et **Michel Voinov**, présentée par M. Georges Chaudron.

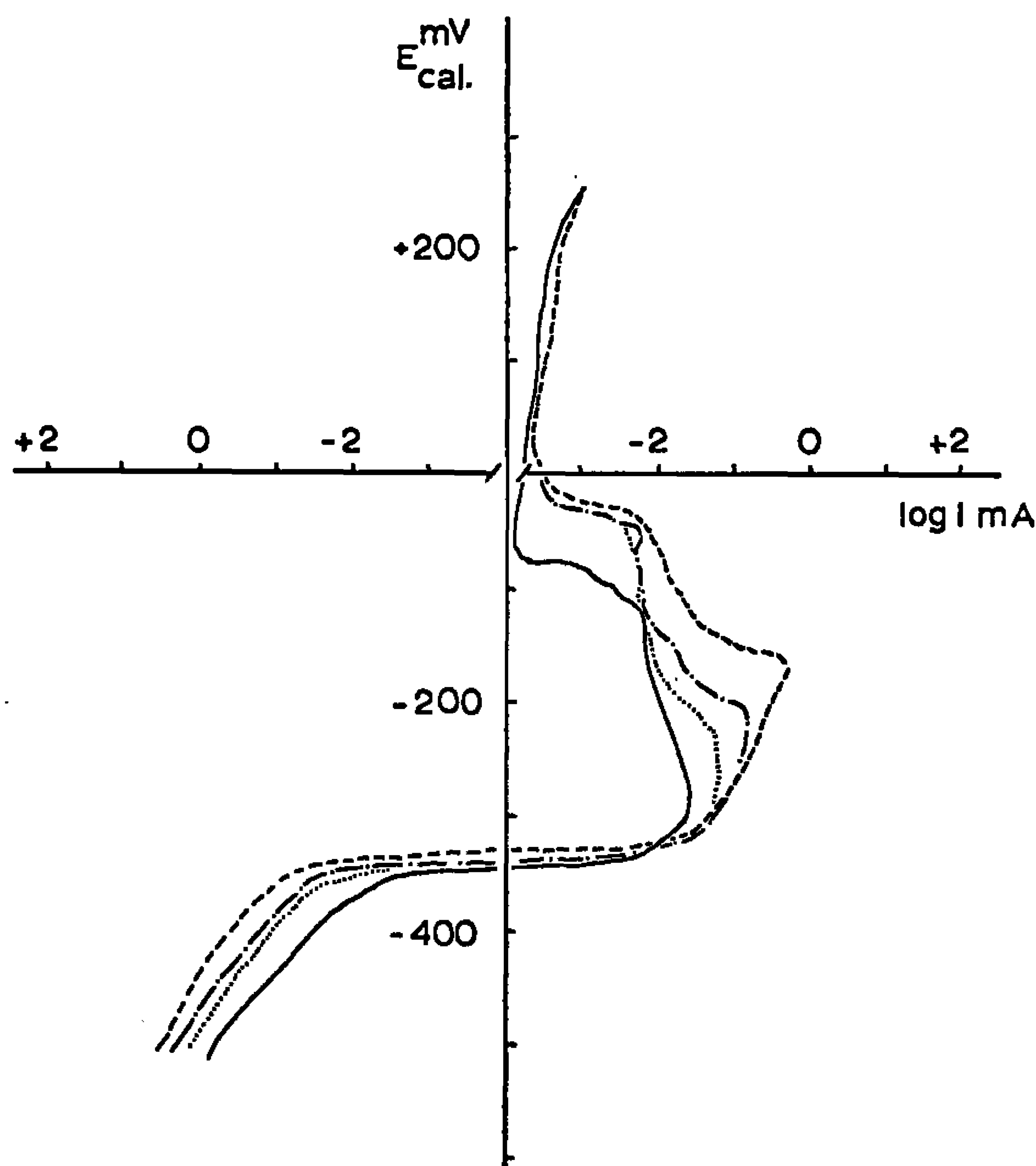
La variation du potentiel de Flade d'un acier inoxydable sensibilisé a permis d'estimer l'épaisseur de la zone déchromée et la concentration en chrome à l'interface carbure-matrice. La méthode utilisée est applicable à d'autres transformations dans l'état solide.

Pour un acier de type 18-8, l'apparition de la sensibilité à la corrosion intercristalline se manifeste par une variation de son potentiel de Flade vers des valeurs plus nobles et une augmentation de son courant de dissolution après activation [(1), (2)]. Dans une solution d'acide sulfurique à 20 % (pH mesuré — 0,1), le potentiel de Flade d'un acier 18-8 (Cr = 17,96 %, Ni = 9,47 %, C = 0,07 %, Ta + Cb < 0,005 %, Mn < 1 %, Si + Mo = 0,5 %, Cu < 0,1 %, Sn < 0,05 %) est voisin de — 90 mV par rapport à une électrode de référence au calomel (sans tenir compte du potentiel de jonction liquide entre l'électrolyte et la solution saturée de KCl dans laquelle plonge l'électrode de référence). Par contre, le potentiel de Flade d'un acier sensibilisé est voisin de — 20 mV/calomel et indépendant du temps de sensibilisation (*figure*).

La variation du potentiel de Flade vers des valeurs plus nobles est attribuée à l'apparition de zones déchromées entourant le carbure $M_{23}C_6$ qui précipite au cours de la sensibilisation. Si le nickel a peu d'influence sur le potentiel de Flade du fer pur tant que sa concentration est inférieure à 40 % (3), il est connu que le potentiel de Flade des alliages Fe-Cr varie en première approximation linéairement avec la concentration en chrome jusqu'à ce que celle-ci atteigne 11 à 12 % (4). Comme le potentiel de Flade du fer pur dans l'électrolyte utilisé est de + 340 mV/calomel (sans correction de jonction liquide), l'interpolation linéaire entre cette valeur et — 90 mV/calomel, donne une concentration en chrome de 8-9 % pour un potentiel de Flade de —20 mV/calomel. Cette concentration correspond à celle du chrome à l'interface carbure-matrice, et doit être comparée à la valeur de 10 % rapportée par un autre auteur (5).

De son côté, la variation du courant critique de passivation des alliages Fe-Cr avec la concentration en chrome, subit une forte discontinuité pour des concentrations en chrome voisines de 11 % (4). En dessous de cette concentration, le courant critique de passivation de l'alliage est identique à celui du fer pur. Les zones déchromées à l'intérieur desquelles la concentration en chrome est inférieure à 11 %, se dissolvent donc comme du fer

pur. Connaissant le courant maximal de dissolution du fer dans l'électrolyte considéré (240 mA/cm²) et le courant maximal de dissolution des zones déchromées après 30 h de sensibilisation à 730°C (1,5 mA par centimètre carré de surface de l'électrode), on calcule que les zones déchromées représentent environ 1/150 de la surface de l'électrode. Le diamètre moyen



Courbes potentiocinétiques (potentiel variant de + 200 à —600 mV/calomel, 20 mV/mn) d'un acier 18-8 dans une solution d'acide sulfurique à 20 %, saturée d'azote, à 30°C. Surface active de l'électrode : 30 mm².

————	**Homogénéisé 1 h à 1100°C, trempé;**
....	**Homogénéisé 1 h à 1100°C, trempé; Maintenu 30 mn à 730°C;**
—·—·—	**Homogénéisé 1 h à 1100°C, trempé. Maintenu 15 h à 730°C;**
- - - - - - -	**Homogénéisé 1 h à 1100°C, trempé. Maintenu 30 h à 730°C.**

des grains étant de 0,044 mm, la longueur de joint de grain, en assimilant ces grains à des hexagones réguliers, est de 33 mm/mm². L'épaisseur des zones déchromées est, par conséquent, en première approximation, de 0,2 μ. Ce chiffre représente l'épaisseur moyenne délimitée par ces zones sur un plan de coupe quelconque. Il n'est donc pas étonnant qu'il ne soit pas possible de mettre ces zones en évidence à l'aide de l'analyse à la microsonde (6).

La mesure du courant de dissolution des zones déchromées nous a permis de suivre leur évolution en fonction du temps et de la température de sensibilisation ([2]).

D'une manière générale, l'apparition d'une nouvelle phase ou d'une hétérogénéité de composition, doit se manifester sur la courbe de dissolution d'un alliage par une variation de son courant de dissolution globale. La mesure de ce courant, à un potentiel d'attaque déterminé, permet de suivre l'apparition de la nouvelle phase. En fait, toute phase susceptible d'être mise en évidence par les moyens métallographiques usuels, peut être étudiée ainsi. Dans le cas de l'apparition de la sensibilisation à la corrosion intercristalline, la méthode est de loin supérieure à toutes les autres.

Des essais réalisés pour suivre la décomposition spinodale des Alnicos et le vieillissement de la martensite ont également montré que la méthode en question surpasse de beaucoup dans ces cas les méthodes métallographiques connues.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

([1]) R. N. YOUNGER, R. G. BAKER et R. LITTLEWOOD, *Corrosion Science*, 2, 1962, p. 157-161.

([2]) M. VOINOV et R. J. A. POTVIN, soumis à *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1966.

([3]) G. ECONONY, R. SPEISER, F. H. BECK et M. G. FONTANA, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 337-343.

([4]) H. G. FELLER et H. H. UHLIG, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 864.

([5]) J. VOELTZEL, *Métaux, Corrosion, Industries*, n° 475, avril 1965, p. 158.

([6]) J. PHILIBERT, G. HENRY, M. ROBERT et G. PLATEAU, *Mém. scient. de la Revue de Métallurgie*, 58, n° 8, 1961, p. 557-573.

(*Département de Métallurgie, Université Laval, Québec* 10, *P. Q., Canada.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'introduction des ions CO_3^{2-} dans le réseau des apatites calciques.* Note (*) de MM. GILBERT BONEL et GÉRARD MONTEL, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que l'hydroxyapatite préparée en neutralisant l'acide orthophosphorique par la chaux, et en calcinant le précipité obtenu, fixe des ions CO_3^{2-} dans deux sites différents. La fluorapatite préparée à partir de cette hydroxyapatite fixe des ions CO_3^{2-} pour donner une fluorapatite carbonatée comparable à la francolite. Mais la fluorapatite préparée par réaction dans l'état solide entre le phosphate tricalcique β et le fluorure de calcium ne fixe pas d'ions CO_3^{2-}.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) que les ions CO_3^{2-} peuvent être localisés dans deux types de sites du réseau des apatites carbonatées.

Les sites du premier type (sites A) se trouvent sur les axes sénaires hélicoïdaux : on peut y fixer des ions CO_3^{2-} en déplaçant les groupements OH^- de l'hydroxyapatite par action, sur cette apatite, du gaz carbonique sec, à 900°C, suivant la méthode décrite par Wallaeys (2). Dans ce cas, l'apatite carbonatée présente un paramètre *a supérieur* à celui de l'hydroxyapatite de départ (2).

Les sites du deuxième type (sites B) sont ceux qu'occupent les ions CO_3^{2-} dans la francolite, fluorapatite carbonatée naturelle, et dans une fluorapatite carbonatée synthétique dont nous avons décrit la préparation (3). Dans ce cas, les fluorapatites carbonatées ont un paramètre *a inférieur* à celui des fluorapatites non carbonatées. Par ailleurs, ces groupements CO_3^{2-} sont caractérisés par des bandes d'absorption dans l'infrarouge, dont les nombres d'onde sont 864, 1430 et 1455 cm^{-1}.

Nous nous proposons de montrer tout d'abord, dans la présente Note, que l'apatite carbonatée obtenue en traitant, à 900°C, l'hydroxyapatite par le gaz carbonique sec [méthode décrite par Wallaeys (2)], peut contenir, non seulement des ions CO_3^{2-} dans les sites de type A, mais aussi dans les sites de type B. On peut en effet identifier des ions CO_3^{2-} localisés dans les deux types de sites si l'hydroxyapatite utilisée dans la préparation de l'apatite carbonatée a été obtenue elle-même en neutralisant l'acide orthophosphorique par la chaux, et en calcinant à 900°C le précipité obtenu.

Le paramètre *a* de l'apatite carbonatée ainsi préparée est effectivement supérieur à celui de l'hydroxyapatite de départ (tableau I) et cela montre bien qu'il y a fixation d'ions CO_3^{2-} dans les sites A. Les bandes d'absorption dans l'infrarouge correspondant aux groupements CO_3^{2-} fixés dans cette apatite ont des nombres d'onde égaux à 883, 1465 et 1542 cm^{-1}

TABLEAU I.

Nature de l'échantillon.	Paramètres cristallographiques. a (Å).	c (Å).
Hydroxyapatite préparée en neutralisant l'acide orthophosphorique par la chaux	$9,42_3$	$6,87_8$
Apatite carbonatée de type AB, préparée par la méthode de Wallaeys	$9,53_7$	$6,86_5$
Apatite carbonatée précédente traitée par le fluorure de calcium à 900°C en atmosphère de gaz carbonique (fluorapatite carbonatée)	$9,35_6$	$6,89_4$
Fluorapatite préparée par action du fluorure de calcium sur l'hydroxyapatite obtenue par neutralisation	$9,37_1$	$6,89_0$
Fluorapatite précédente traitée par le gaz carbonique à 900°C (fluorapatite carbonatée)	$9,35_7$	$6,89_5$
Fluorapatite préparée par action du fluorure de calcium sur le phosphate tricalcique β	$9,37_2$	$6,88_6$
Fluorapatite précédente traitée par le gaz carbonique à 900°C	$9,37_1$	$6,88_7$

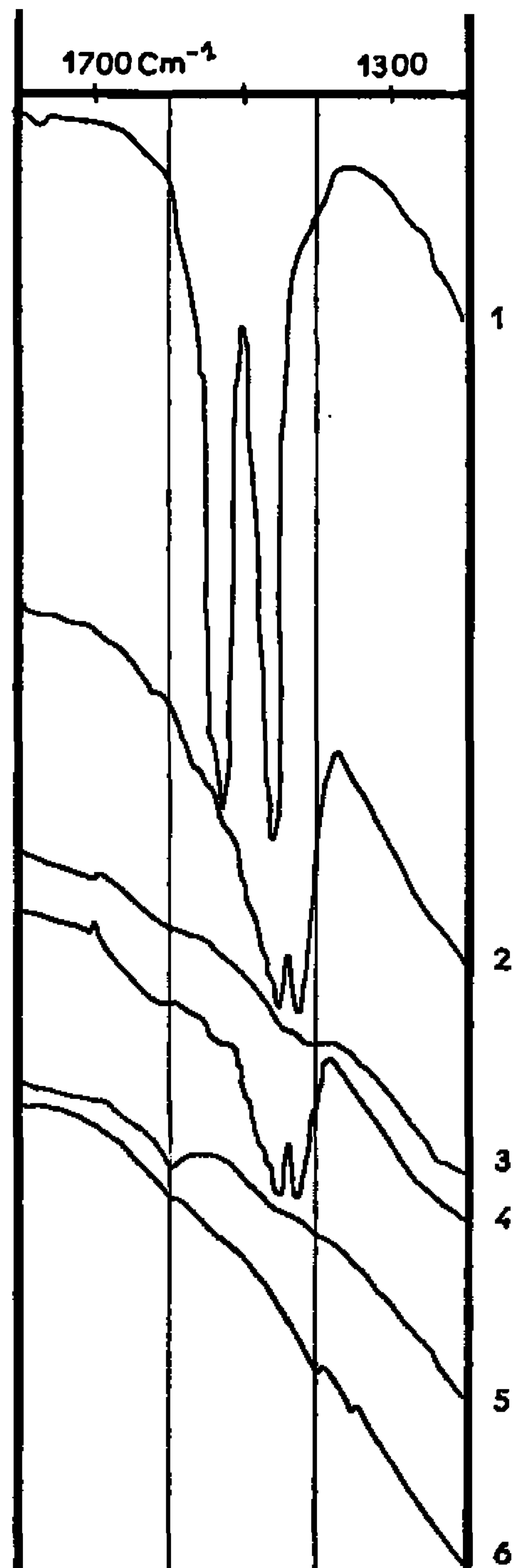
TABLEAU II.

Nature de l'échantillon.	Bandes d'absorption dans l'infrarouge des ions carbonate (cm^{-1}).		
Apatite carbonatée de type AB préparée par la méthode de Wallaeys	883	1465	1542
Francolite (fluorapatite carbonatée de type B)	864	1430	1455
Apatite carbonatée de type AB préparée par la méthode de Wallaeys et traitée par du fluorure de calcium, à 900°C, en atmosphère de gaz carbonique (fluorapatite carbonatée de type B)	863	1430	1455
Fluorapatite préparée par action du fluorure de calcium sur l'hydroxyapatite et traitée par du gaz carbonique à 900°C (fluorapatite carbonatée de type B)	862	1430	1455

(tableau II) (*fig.*, courbe 1). Mais lorsqu'on traite cette apatite carbonatée par du fluorure de calcium à 900°C, en atmosphère de gaz carbonique, on déplace par les ions F^- les groupements CO_3^{2-} localisés dans les sites A. On obtient alors une fluorapatite qui contient encore des ions CO_3^{2-} localisés dans les sites B : cette fluorapatite carbonatée est très semblable à la francolite. Comme cette dernière, elle possède un paramètre a inférieur à celui de la fluorapatite (tableau I); en outre, les nombres d'onde des bandes d'absorption dans l'infrarouge correspondant aux ions CO_3^{2-} qui restent dans le réseau sont identiques à ceux qu'on observe avec la francolite (tableau II) (*fig.*, courbe 2).

Nous avons précisé ce résultat en préparant une fluorapatite capable de fixer des ions CO_3^{2-} dans les sites B. Pour cela, nous avons traité par du fluorure de calcium, à 900°C, l'hydroxyapatite que nous avons considérée précédemment : la fluorapatite obtenue par suite de la substitution des

ions OH^- par des ions F^- a des paramètres cristallographiques très voisins de ceux qui ont été indiqués par Wallaeys ([4]). Si l'on traite cette fluorapatite par du gaz carbonique sec, à 900°C, on constate que ce dernier est fixé dans le réseau. Cette fixation provoque une diminution du paramètre *a* de la fluorapatite (tableau I), ainsi que l'apparition, dans le spectre d'absorp-



Spectres d'absorption dans l'infrarouge.

1, Apatite carbonatée préparée par la méthode de Wallaeys; 2, Échantillon précédent traité par le fluorure de calcium, à 900°C en atmosphère de gaz carbonique (fluorapatite de type B); 3, Fluorapatite préparée par action du fluorure de calcium sur l'hydroxyapatite; 4, Échantillon précédent traité à 900°C en atmosphère de gaz carbonique sec (fluorapatite de type B); 5, Fluorapatite préparée par action du fluorure de calcium sur le phosphate tricalcique β; 6, Échantillon précédent traité à 900°C en atmosphère de gaz carbonique sec.

tion dans l'infrarouge de cette dernière, des bandes caractéristiques des ions CO_3^{2-} localisés dans les sites B (tableau II) (*fig.*, courbes 3 et 4).

Enfin, nous avons constaté que la fixation du gaz carbonique par la fluorapatite dépend du mode de formation de cette dernière : si l'on prépare, en effet, la fluorapatite par réaction dans l'état solide entre le phosphate tricalcique β et le fluorure de calcium, on constate qu'elle ne fixe pas le

gaz carbonique dans les conditions de nos expériences (tableau I) (*figure*, courbes 5 et 6).

En conclusion, on voit qu'on peut introduire les ions CO_3^{2-} aussi bien dans les sites B que dans les sites A, lorsqu'on traite par le gaz carbonique à 900°C des apatites convenablement préparées.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) G. BONEL et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 923.

(2) R. WALLAEYS, *C. R. Coll. Intern. Chim. pure et appliquée*, Münster, Westphalie, 1954, p. 183.

(3) G. BONEL et G. MONTEL, *Reactivity of Solids*, 5th International Symposium, Munich, 1964, p. 667.

(4) R. WALLAEYS, *Ann. Chimie*, 7, 1952, p. 808.

(*Département de Chimie inorganique, Faculté des Sciences, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire césine-fluorure de césium.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad** et **Charles Ruby**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide du système CsOH-CsF est établi pour la première fois. Il se présente sous la forme d'un fuseau très étroit. Les courbes de liquidus et de solidus montrent un minimum commun à 317°C, pour une composition pondérale de 7,5 % en fluorure de césium. CsF fond à 711°C et CsOH à 346°C. Une transformation de la césine se manifeste à 215°C. CsOH α, stable à haute température, donne avec CsF une zone de cristaux mixtes. On observe un eutectoïde à 140°C, pour une composition de 34,6 % CsF et, dans le domaine de concentration en CsF compris entre 34,6 et 82 %, une lacune de miscibilité à l'état solide avec point critique supérieur.

Le binaire CsOH-CsF présente une analogie très étroite avec le système NaOH-NaCl étudié dans un travail antérieur ([1]) :

— pas de combinaison;

— les courbes de liquidus et de solidus présentent un minimum;

— abaissement de la température de transformation de l'hydroxyde en fonction de la concentration en halogénure et existence d'un eutectoïde (ou monotectoïde);

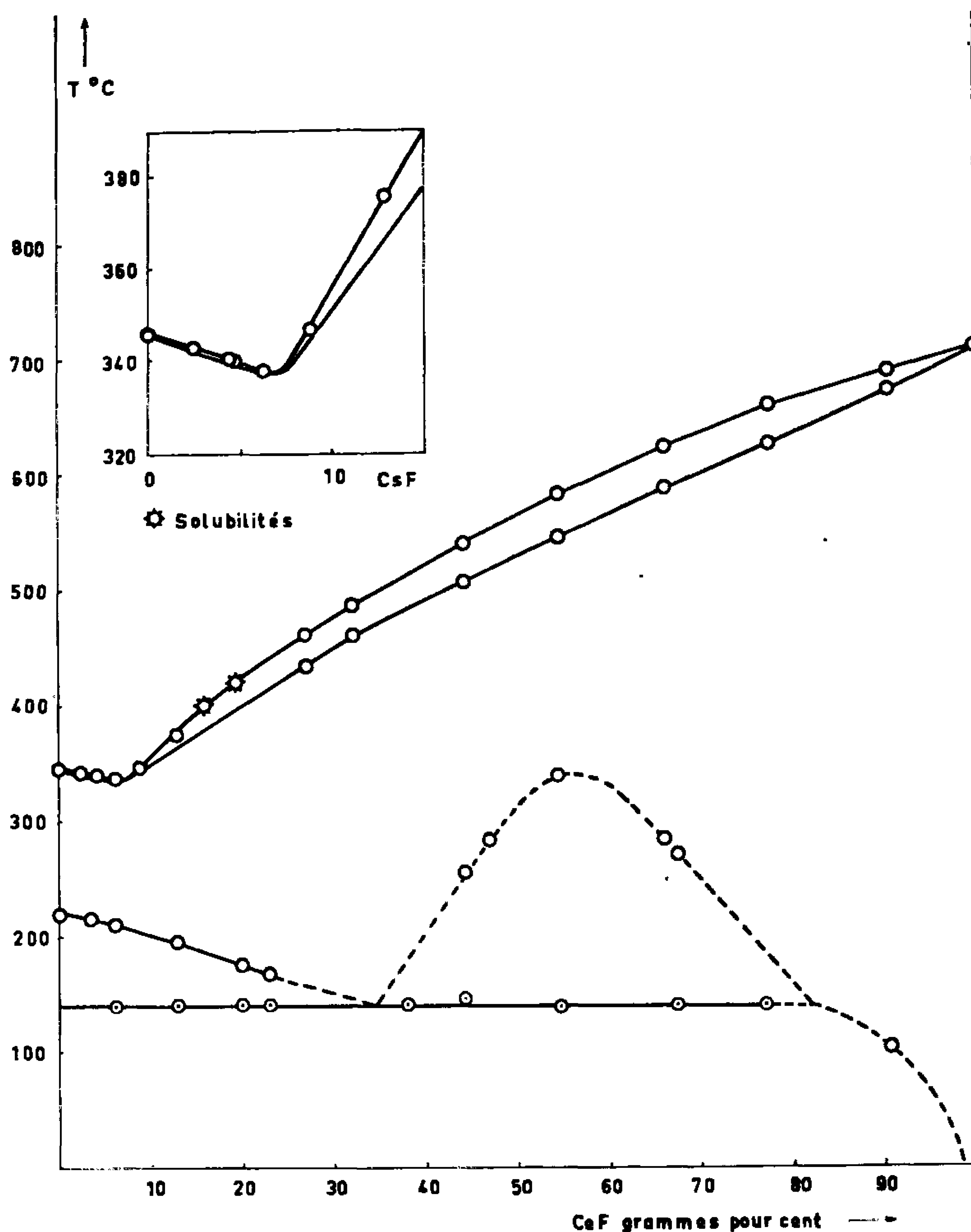
— zone importante de cristaux mixtes avec démixtion à l'état solide.

Les produits de départ, utilisés au cours de ce travail, sont le fluorure et le carbonate de césium « Merck ». L'hydroxyde de césium a été préparé à partir du carbonate par électrolyse sur cathode de mercure et décomposition par l'eau, dans une pile, de l'amalgame formé ([2]); la solution obtenue est concentrée, sous pression réduite, jusqu'à une concentration pondérale de 75 % environ de césine.

L'argent résiste bien à l'action corrosive des produits étudiés, c'est pourquoi les tubes laboratoire ont été usinés dans du barreau d'argent vierge et ne présentent ni soudure, ni brasure.

Les mélanges sont préparés, directement dans le tube laboratoire, à partir de solutions aqueuses, par déshydratation très lente dans un courant d'azote. Une quantité calculée de solution de césine à 75 % est pesée dans le tube laboratoire puis la température est élevée progressivement en évitant l'ébullition jusqu'à déshydratation totale. Le chauffage est encore maintenu 24 h à une température supérieure à celle de fusion de l'hydroxyde. Après refroidissement, le tube laboratoire est repesé pour déterminer la masse de CsOH anhydre. On ajoute ensuite une solution aqueuse à 80 % de CsF et l'on chauffe très lentement, toujours sous courant d'azote. Après déshydratation totale, on pèse à nouveau le tube laboratoire.

On effectue alors une série de réchauffements et de refroidissements successifs en enregistrant les courbes température-temps. On réalise des séries de deux ou trois mesures par addition de nouvelles quantités de CsF.



Le système binaire CsOH-CsF.

Ces séries se recouvrent partiellement en concentration; on a, ainsi, des recoupements constants sur les résultats expérimentaux. Les points obtenus sont portés dans un diagramme température-composition pondérale de CsF (*figure*).

Le tracé de la courbe de liquidus obtenu à partir de l'analyse thermique est confirmé par des mesures de solubilité. Un mélange de composition fixée est maintenu, sous agitation, pendant 6 h au moins à une température constante (une analyse thermique préalable nous a permis

de choisir la température pour qu'un équilibre s'établisse entre le liquide et le solide). Une partie de la solution est alors prélevée, puis pesée après refroidissement. Le prélèvement (2 à 3 g), pris en masse, est dissous dans 200 cm^3 d'eau environ et le titre en césine est déterminé par acidimétrie (réactif : H_2SO_4 normal). La neutralisation est suivie au pH mètre; la courbe de titrage pH-volume d'acide permet ainsi d'effectuer le dosage de CsOH, en présence de fluorure et de carbonate de césium (le carbonate se forme toujours, en petite quantité, au cours de la dilution et du dosage du prélèvement).

A température élevée, la césine et le fluorure de césium présentent une zone continue de cristaux mixtes. Comme dans le cas du système NaOH-NaCl ([1]), nous avons cherché à confirmer le tracé de la courbe de solidus par addition d'une impureté radioactive ([3]). Mais cette méthode s'est révélée inapplicable au système CsOH-CsF en raison du faible écart entre les compositions du liquide et du solide en équilibre à température constante. Les résultats obtenus par la méthode radioactive sont, de ce fait très imprécis. Cependant, nous avons eu confirmation du tracé du solidus dans les zones riches en CsOH par un calcul thermodynamique lié à l'emploi de la relation classique donnant la pente de la courbe de liquidus, en fonction de celle de la courbe de solidus :

$$\frac{dx_l}{dT} - \frac{dx_s}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

où x_l est la fraction molaire de CsF dans le liquide, x_s, celle dans le solide en équilibre, ΔH, l'enthalpie de fusion de CsOH et T sa température de fusion. En prenant pour ΔH la valeur 1609 cal/mole ([4]) on trouve que la tangente à la courbe de solidus au point de fusion de CsOH pur doit passer par le point de coordonnées 18,6 % CsF et 321°C, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux.

Pour tous les mélanges étudiés, on observe, jusqu'à 82 % CsF environ, un palier à 140°C correspondant à un équilibre à l'état solide entre CsOH β et deux solutions solides, l'une titrant 34,6 % de CsF et l'autre 82 % de CsF.

Une lacune de miscibilité à l'état solide se manifeste pour les concentrations élevées en fluorure de césium. Elle est représentée en pointillé sur la figure. En effet les points expérimentaux obtenus par analyse thermique pour le domaine de démixtion correspondent à des accidents peu marqués et étalés en température. De nouvelles mesures utilisant d'autres techniques expérimentales sont nécessaires pour obtenir un tracé plus précis de cette partie du diagramme. Ce domaine présente un point critique supérieur de miscibilité, alors que, dans le système NaOH-NaCl, le domaine de démixtion était tronqué par le fuseau des équilibres liquide-solide avec apparition d'une péritexie.

La comparaison des pentes des courbes de liquidus et de solidus au point de fusion de CsF, nous a permis de calculer une valeur approximative de l'enthalpie de fusion du fluorure de césium :

$$\Delta H = 3\,600 \text{ cal/mole.}$$

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) R. Cohen-Adad, Ch. Ruby et M. J. Pichon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2200.
(2) R. Cohen-Adad et Ch. Ruby, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6163.
(3) Ferlin, *Thèse*, Lyon, 1965, p. 29.
(4) Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, III, p. 108.

(*Laboratoire de Chimie* 1er *Cycle II, Faculté des Sciences de Lyon,* 43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les transformations des phases intermétalliques du système antimoine-zinc.* Note (*) de MM. **Guy Vuillard** et **Jean-Paul Piton**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par analyse thermique du système binaire Zn-Sb permet de préciser les domaines d'existence des phases intermétalliques. Une nouvelle phase Zn_6Sb_5 (δ) est introduite. Son domaine est limité à l'intervalle de température 493-527°C. Par contre, la phase hypothétique Zn_3Sb_2 basses températures (ε) doit disparaître du diagramme des équilibres de phases. La transformation à 409° est un eulectoïde : Zn solide + β solution solide → ζ (Zn_3Sb_2).

On trouve une étude bibliographique sur le binaire Zn-Sb dans l'Ouvrage *Constitution of binary alloys* (1) et son premier supplément (2). Plusieurs phases intermétalliques peuvent se former au cours du refroidissement des alliages. La plupart sont bien identifiées et désignées par des lettres grecques. Ces phases solides sont approximativement centrées sur les compositions stœchiométriques suivantes : Zn Sb (α) stable à toute température, jusqu'à la transition de 546°C; Zn_4Sb_3 basse température (β); Zn_4Sb_3 haute température (γ); Zn_3Sb_2 basse température (ζ); Zn_3Sb_2 haute température (η). Bruns et Lautz (3) ont signalé une transformation de la phase (β) au-dessous de —10°C.

Takei (4) faisait intervenir de plus une transformation de la phase Zn_3Sb_2 (ζ) en une phase stable à la température ambiante Zn_3Sb_2 (ε), pour expliquer un phénomène eutectoïdique à 405°C.

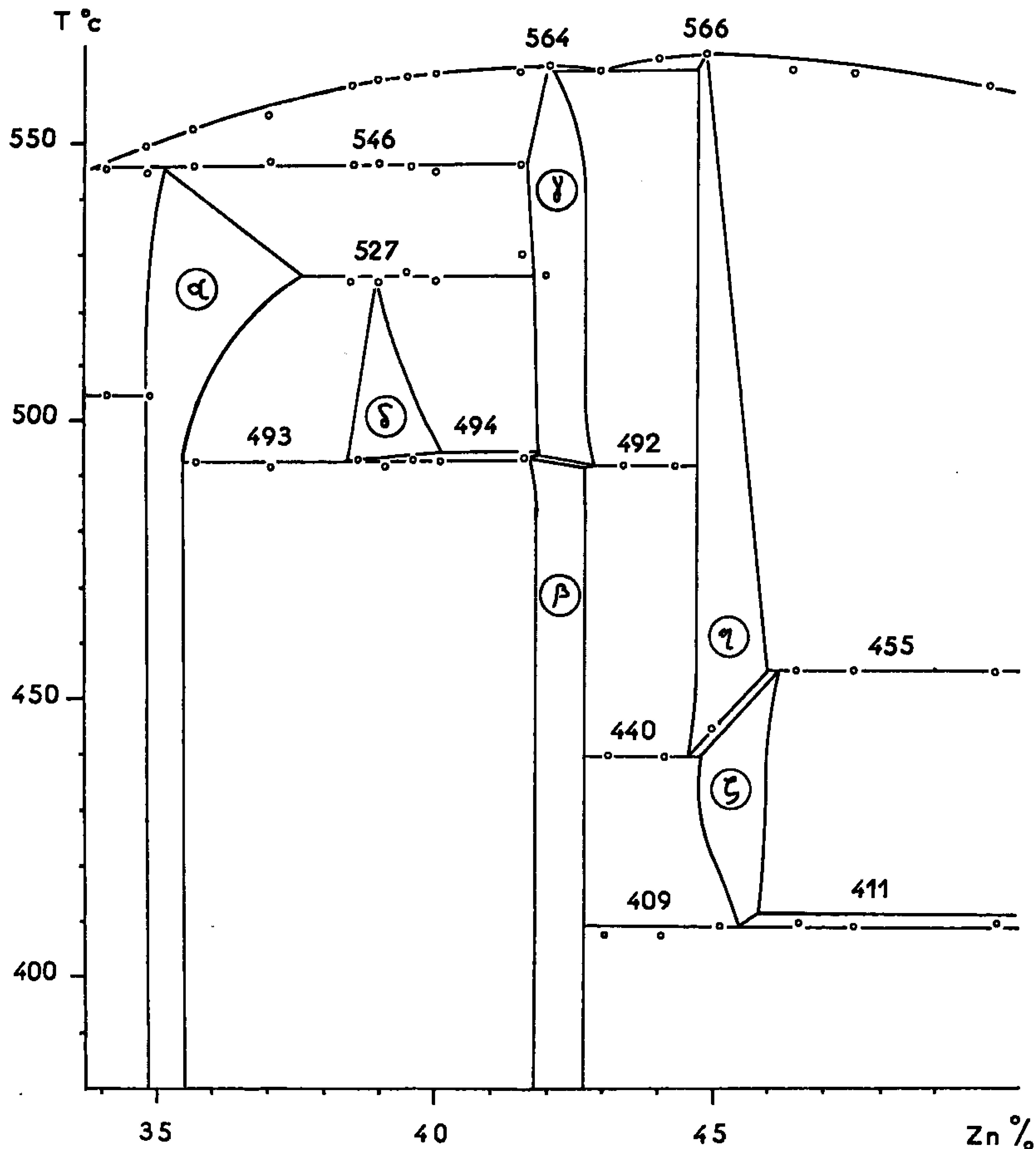
Toutes les combinaisons intermétalliques signalées forment entre elles des solutions solides : le présent travail a été entrepris dans le but de préciser le domaine du diagramme compris entre les compositions pondérales allant de 30 à 50 % de zinc à l'aide de l'analyse thermique différentielle.

Technique expérimentale. — La vitesse d'échauffement, de l'ordre de 300°C/h est pratiquement constante entre 400 et 600°. Notre procédé d'A. T. D. utilise des creusets de 100 mm^3, disposées symétriquement dans un moufle en alumine, sous atmosphère d'azote pur. Les alliages sont préparés avec du zinc et de l'antimoine à 99,9 %, broyés simultanément. Le mélange est fondu dans un tube de verre et brassé 10 mn par un agitateur à vibrations. Le lingot est obtenu par trempe dans l'eau froide. Un doigt de platine, serti dans l'axe de l'échantillon, assure la protection du couple de mesure thermoélectrique.

Résultats. — Les accidents notés sur les courbes d'analyse thermique par échauffement sont bien reproductibles en température. Ils ont été reportés sur la figure; chaque point représentant la moyenne de plusieurs mesures. Par contre, les courbes de refroidissement montrent des accidents dont le classement est rendu pratiquement impossible par les retards

variables et importants que présentent toutes ces cristallisations et transformations.

Le maximum de la courbe de liquidus à 45 % Zn coïncide assez bien avec la composition de Zn_3Sb_2. Cette phase η subit une fusion congruente à 566°C.



Le diagramme des transformations de phases du système Zn-Sb.
En abscisses, composition pondérale.

Nous avons trouvé un autre maximum à 564°C, pour la composition 42 %. On pourrait donc penser que la phase Zn_4Sb_3 est aussi une espèce cristalline à fusion congruente. Dans cette hypothèse, le liquidus des équilibres stables se compléterait, entre 41 et 45 % Zn par un eutectique de constantes : $T_e = 563°$, $Ce = 43$ %. Le diagramme proposé par Takei (4) et admis par les différents auteurs [(1), (5)] comporte un péritectique à 563°. Il est

difficile de décider du tracé exact de cet équilibre. Tous les points de fusion, entre 40 et 43 % Zn sont pratiquement à la même température. La forme aplatie du liquidus démontre une décomposition associée à la fusion de l'espèce chimique γ.

L'invariant de 546° a été observé pour les compositions comprises entre 34 et 40 % Zn. Le diagramme de Tammann correspondant à ce phénomène montre un maximum à 35 % Zn. Il s'agit de la transition de la phase αZnSb dont la définition cristallographique précise a été donnée par Carter et Mazelsky [6].

Transformation de la phase γZn_4Sb_3. — Les alliages de composition comprise entre 35,6 et 45 montrent toujours un accident caractéristique sur les courbes d'échauffement vers 493°. L'importance de l'effet thermique atteint son maximum pour 42 % : composition de $Zn_4Sb_3\gamma$. On constate d'ailleurs que la température d'invariance est légèrement inférieure pour les alliages de composition plus riche en zinc. Nous avons trouvé la température moyenne de 492° pour $C > 42$ %. Cependant l'étude des cristaux βZn_4Sb_3, en particulier par Tydlitat [7], a montré que cette phase, bien définie cristallographiquement, existe dans un domaine assez large : 41,5 à 43 % environ. Ce qui explique que la température de transformation soit un peu différente de part et d'autre du domaine d'homogénéité.

Dans les alliages compris entre 38 et 42 % Zn, nous avons mis en évidence une autre transformation, caractérisée par une faible absorption de chaleur en cours d'échauffement vers 527°. Le maximum de l'effet thermique est obtenu à 39 %. Parmi toutes les courbes présentées par Takei [4] on peut d'ailleurs remarquer le tracé n° 22, pour 39,2 % Zn, où figure un palier à 527°. La position du maximum et la simultanéité des invariants de 493 et 527° nous a conduits à supposer l'existence d'une nouvelle phase δ, dont la formule serait voisine de Zn_6Sb_5, ayant un domaine de stabilité limité entre ces deux températures. 493° serait une température eutectoïdique et 527° une température péritectoïdique. L'accident à 527° ne se produisant plus aux compositions inférieures à 38 % nous avons élargi le domaine de la phase α pour en tenir compte.

Pour les alliages ayant une teneur en zinc supérieure à 43 %, on observe les transformations des différentes phases Zn_3Sb_2. La phase haute température η se transforme en phase ζ : à 440° lorsque $C \leq 44$ % et à 455° lorsque $C \geq 46$ %. Entre ces deux limites d'homogénéité la température de transformation de la solution solide varie régulièrement avec la concentration. Les mélanges riches en zinc montrent la fusion de l'eutectique ζ-Zn vers 411°. Très peu au-dessous, une nouvelle transformation de la phase ζZn_3Sb_2, dont l'explication est actuellement controversée, se manifeste à 409°C. Pour justifier cette série d'accidents thermiques, Takei avait imaginé une phase supplémentaire εZn_3Sb_2. Halla [8] et Tydlitat [7] par étude aux rayons X n'ont pas trouvé trace d'une phase ε. Tydlitat constate qu'à la température ordinaire, tous les alliages de cette région comprennent

exclusivement les phases β Zn_4Sb_3 et Zn. Bruns et Lautz [3] ont montré que ζ Zn_3Sb_2 avait un caractère semi-conducteur au-dessus de 409°, tandis que le caractère métallique apparaît dans le même alliage aux températures inférieures. Ce qui s'explique par la libération de zinc dans la réaction eutectoïdique :



$$\zeta Zn_3Sb_2 \rightarrow \beta Zn_4Sb_3 + Zn.$$

Nous avons étudié particulièrement la température de ce phénomène en comparant, par A. T. D. les compositions situées de part et d'autre de 45 %. Les expériences ont montré que la température d'invariance était la même des deux côtés.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) M. HANSEN, *Constitution of binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New-York, 1958, p. 1184.
(2) R. ELLIOT, *Constitution of binary Alloys*, 1er suppl., 1965, p. 807.
(3) H. BRUNS et G. LAUTZ, *Z. Natur.*, 9 *a*, 1954, p. 694-695.
(4) T. TAKEI, *Science Repts, Tôhoku University*, 16, 1927, p. 1031-1056.
(5) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, XX, 2, Masson, 1964, p. 1874.
(6) F. L. CARTER et R. MAZELSKY, *J. Phys. Chem. Solids*, Grande-Bretagne, 25, 1964, p. 571.
(7) V. TYDLITAT, *Czech. J. Phys.*, 9, 1959, p. 638-640.
(8) V. HALLA, H. NOWOTNY et H. TOMPA, *Z. anorg. allgem. chem.*, 214, 1933, p. 197-200.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences d'Orléans, Château de la Source, Orléans, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de la scutellaréine par un nouveau procédé de condensation thermique.* Note (*) de MM. **Michel Jouanne** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Georges Champetier.

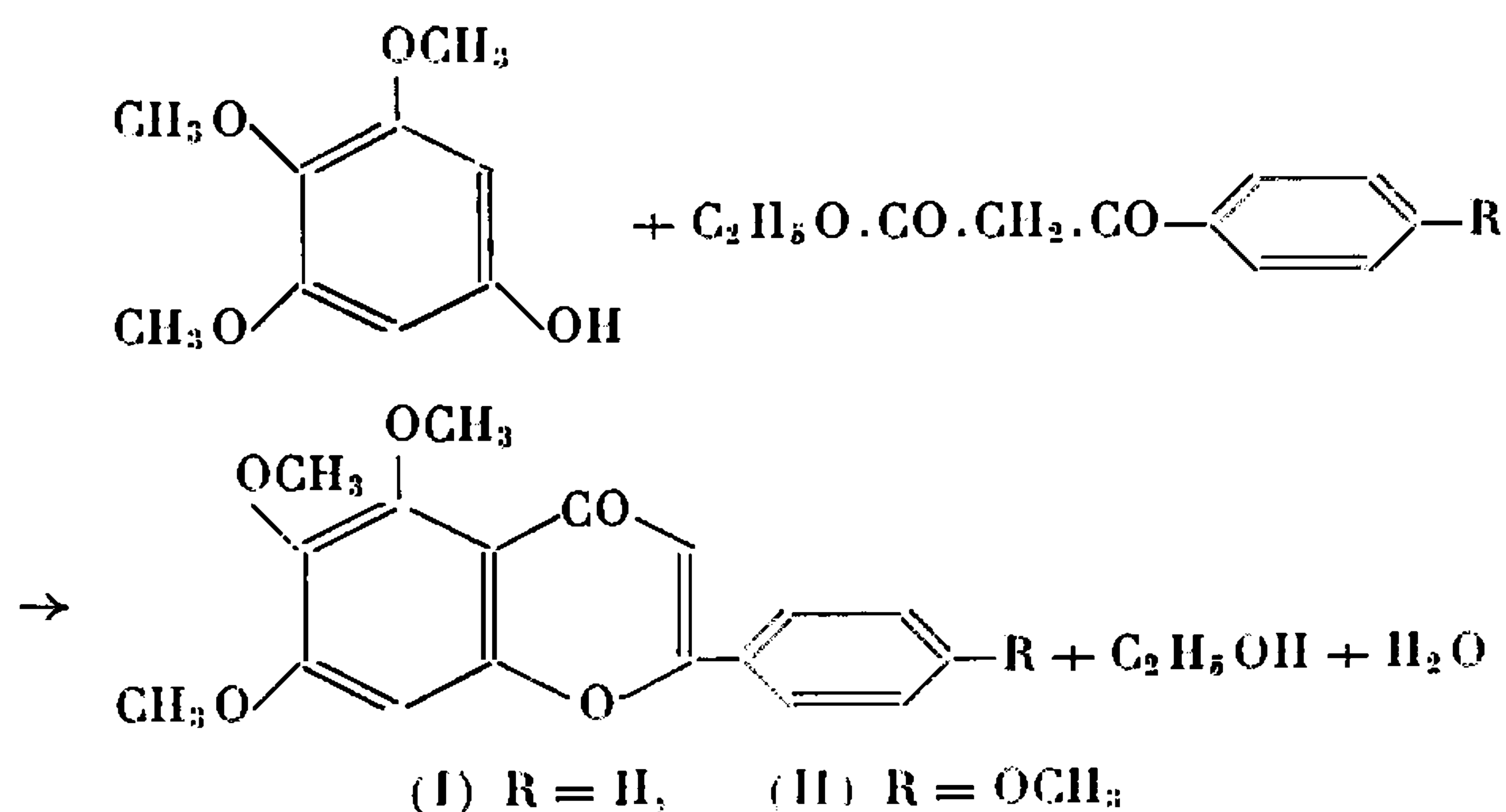
On sait que de nombreux dérivés flavoniques résultent du simple chauffage, sans catalyseur, du mélange d'un phénol et d'un ester aroylacétique. Les auteurs ont étudié un procédé de synthèse de la scutellaréine (tétrahydroxy-4'.5.6.7 flavone) par l'intermédiaire de son tétraméthyléther en utilisant cette méthode; les résultats, dans ce cas particulier, n'ont pas été satisfaisants. Après avoir analysé les causes de leurs échecs, ils ont modifié les conditions expérimentales de la condensation thermique, ce qui leur a permis d'aboutir à la tétraméthoxy-4'.5.6.7 flavone, et, après déméthylation de ce dernier composé, à la scutellaréine elle-même.

La synthèse de la triméthoxy-5.6.7 aza-3' flavone illustre également bien les possibilités de la nouvelle technique.

Grâce aux multiples perfectionnements qui ont été apportés au cours des dix dernières années à la méthode dite de « condensation thermique », de nombreux dérivés flavoniques naturels peuvent être synthétisés par ce procédé [(1) à (5)]. Il suffit, dans la plupart des cas, de chauffer un mélange d'un phénol et d'un aroylacétate d'éthyle pour aboutir au résultat escompté. Certains monophénols cependant ne se prêtent pas à de telles condensations, à moins d'être substitués par un ou plusieurs méthoxyles. Ainsi, dans une Note précédente (6) nous avons pu montrer que l'antiarol réagit avec le benzoylacétate en donnant naissance au triméthyléther (I) d'une flavone relativement rare, la baïcaléine.

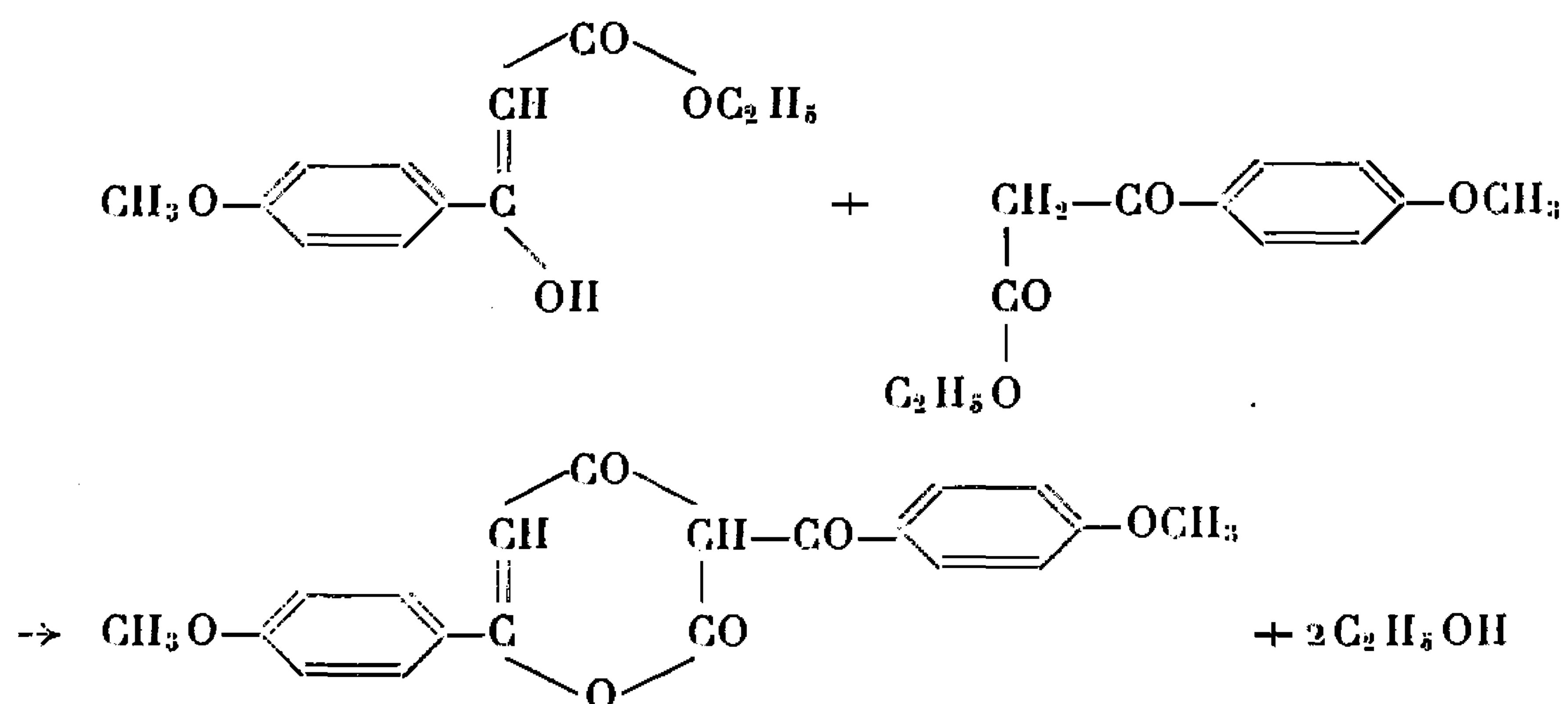
Encouragés par ce résultat, notre attention a été naturellement attirée par la tétraméthoxy-4'.5.6.7 flavone (tétraméthyléther de la scutellaréine) (II). A l'époque où nous avons effectué nos recherches, cette flavone, entièrement méthoxylée, n'avait pas encore été découverte dans la nature. C'est en 1965 seulement que Swift (7) l'a isolée de la pelure d'orange.

Nous pensions en réaliser aisément la synthèse, par l'action du paraméthoxybenzoylacétate sur l'antiarol conformément aux données classiques de la condensation thermique (6) selon la réaction



(I) R = H, (II) R = OCH₃

Cependant, dans ce cas particulier, l'application de diverses techniques déjà décrites n'a pas permis d'aboutir à l'isolement d'une substance définie. On peut expliquer ces échecs en admettant qu'au cours du chauffage il existe une compétition entre au moins deux modes de condensation différents : d'une part, la formation de la flavone, réaction lente et équilibrée; d'autre part, la pyronisation de l'ester seul, dont la vitesse dépend de la structure de ce dernier, et qui peut donner naissance à un acide déhydroaroylacétique. Dans le cas de l'anisoylacétate d'éthyle, une telle pyronisation est particulièrement aisée et s'effectue de la façon suivante :



Partant de ces faits, l'un de nous ([8]) a eu l'idée de favoriser la première réaction en diminuant la probabilité de rencontre entre les molécules d'ester du milieu. A la suite de recherches systématiques, cette idée a finalement pu être réalisée :

1° grâce à une augmentation considérable du rapport molaire entre le phénol et l'ester;

2° grâce à une dispersion de l'ester dans le milieu réactionnel. Cette dispersion a été réalisée par injection de cet ester sous forme de microgouttes dans le réacteur contenant le phénol fondu, par l'intermédiaire d'un capillaire débouchant à une distance convenable de la surface du liquide, tandis que l'homogénéisation du mélange était assurée en même temps que sa protection contre l'action éventuelle de l'oxygène atmosphérique par un courant d'azote barbotant dans la masse. Dans ces conditions, l'antiarol, utilisé en grand excès, sert également de solvant et peut être en grande partie récupéré en fin d'opération par extraction dans la soude. C'est de cette manière qu'il nous a été possible de préparer la tétraméthylscutallaréine avec un rendement de 22 % (par rapport à l'ester) en partant de 9,3 g d'antiarol (0,05 mol) et de 1,2 g d'anisoylacétate d'éthyle (0,005 mol). L'addition de l'ester s'est effectuée progressivement, d'abord à 160-165° pendant 2 h, puis entre 180 et 190° pendant 5 h.

Le produit obtenu a été dissous dans le chloroforme, lavé à la soude à 5 % et enfin purifié par chromatographie sur alumine après évaporation du solvant.

F 163-164°; litt. ([9]) 163-164°.

Analyse : calculé %, C 66,66; H 5,30; trouvé %, C 66,78 et 66,49; H 5,35 et 5,49.

Les spectres ultraviolet, infrarouge et R. M. N. sont en accord avec ceux du produit isolé par Swift ([7]) et avec les valeurs publiées par Herz et Sumi ([9]).

Spectre R. M. N. (Dans le deutérochloroforme, référence interne : le tétraméthylsilane) déplacements chimiques δ en p. p. m. :

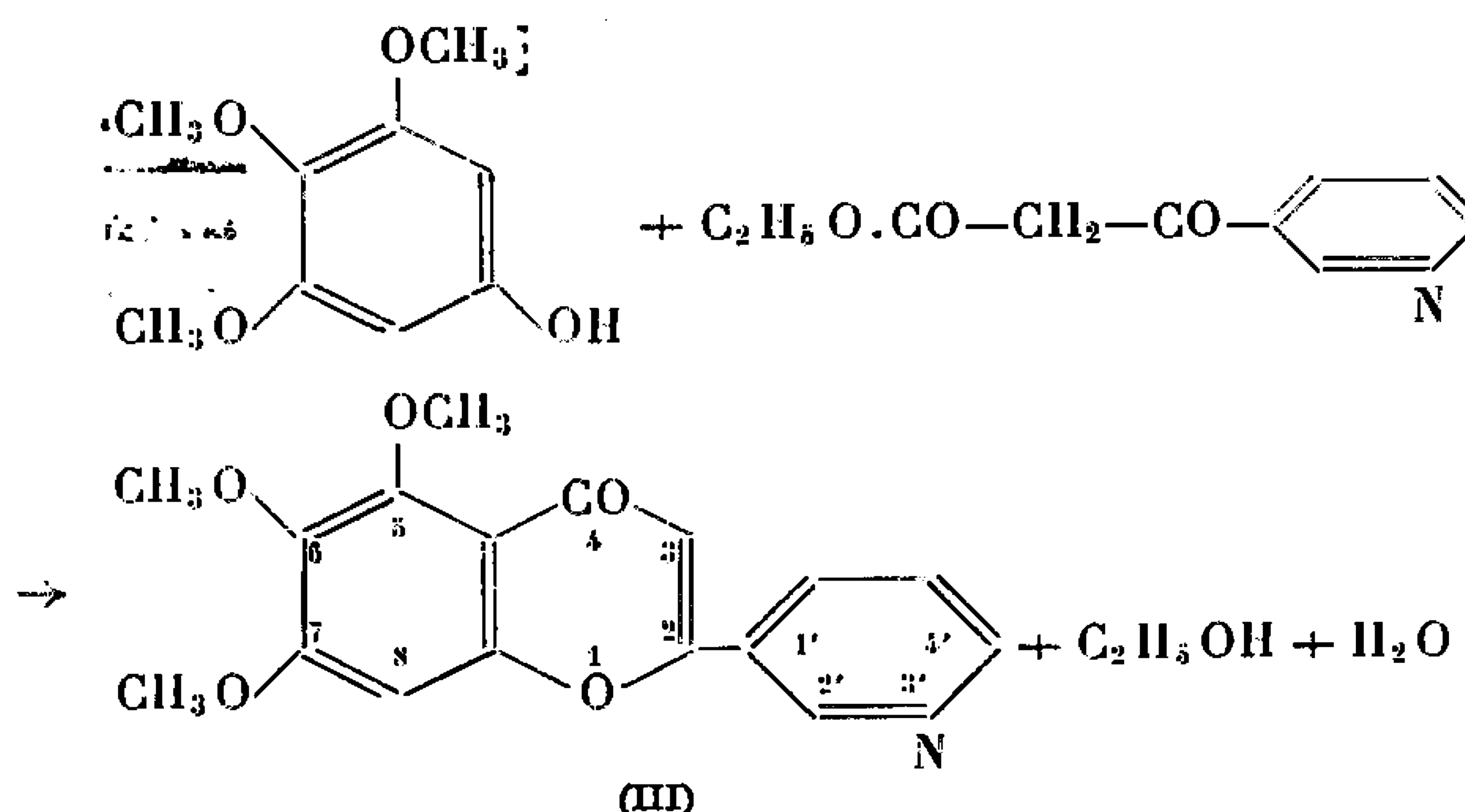
Trouvé : 7,82 ($H_{2'-6'}$); 7,02 ($H_{3'-5'}$); 6,82 (H_8); 6,59 (H_3); 4,03 ($2OCH_3$); 3,94 (CH_3O); 3,89 (OCH_3).

Litt. ([9]) : 7,76 ($H_{2'-6'}$); 6,95 ($H_{3'-5'}$); 6,75 (H_8); 6,52 (H_3); 3,98 ($2OCH_3$); 3,85 (CH_3O); 3,83 (OCH_3).

La déméthylation par 10 fois son poids de chlorhydrate de pyridine à 180° pendant 40 mn, suivie d'une sublimation, aboutit à une substance identique à la scutellaréine décrite dans la littérature.

Analyse : calculé %, C 62,94; H 3,52; trouvé %, C 62,53; H 3,78.

La technique préconisée dans cette Note est susceptible d'être généralisée à la synthèse d'autres flavones et aussi de chromones dérivées de monophénols et d'ester-β-cétoniques thermolabiles. Son application à la préparation de la triméthoxy-5.6.7 aza-3′ flavone (aza-3′ triméthylbaïcaléine) (III) ([11]) à partir de l'antiarol et du nicotinoylacétate d'éthyle, ester qui se décompose dès 170°, illustre bien l'efficacité de notre procédé :



L'aza-3′ triméthylbaïcaléine $C_{17}H_{15}O_5N$ présente les caractéristiques suivantes :

F 191-193°.

Spectre ultraviolet (dans l'alcool absolu) : max : 247-248, 269 et 307-308 mμ; min : 233, 253-254 et 284 mμ.

Spectre infrarouge : bande carbonyle à 1630 cm^{-1}.

Spectre R. M. N. (dans le deutérochloroforme, référence interne : le tétraméthylsilane); déplacements chimiques en p. p. m. : 9,33-7,39, (noyau pyridyle); 6,86 (H_8); 6,72 (H_3); 4,02 ($2OCH_3$); 3,97 (OCH_3).

(*) Séance du 17 octobre 1966.

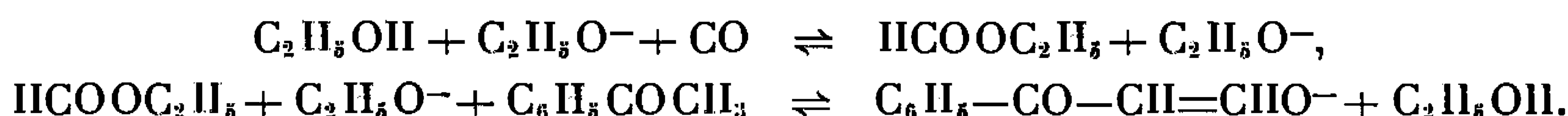
(1) D. Pillon et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 444.
(2) D. Pillon et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 20, 1953, p. 538-540.
(3) R. Téoule, J. Chopin et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 854-855.
(4) R. Téoule, J. Chopin et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3669.
(5) P. Rivaille et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2243.
(6) M. Jouanne et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 727.
(7) L. J. Swift, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2079-2080.
(8) M. Jouanne, *Thèse de Doctorat* (sous presse).
(9) W. Herz et Y. Sumi, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3439.
(10) C. A. Marsh, *Biochem. J.*, 59, 1955, p. 58-62.
(11) Des aza-3′ flavones ont déjà été obtenues par condensation thermique par Pacheco (12), mais dans d'autres conditions.
(12) H. Pacheco, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 95-98.

(*Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue Buffon, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique sur quelques cétones en présence d'alcoolates alcalins.* Note (*) de M. **Louis-Maurice Roch**, présentée par M. Georges Champetier.

Les alcoolates alcalins tertiaires ne fixent pas l'oxyde de carbone à la pression atmosphérique alors que les anions obtenus par action de ces alcoolates sur les cétones sont transformés dans les mêmes conditions en cétones α formylées; différents solvants et différentes cétones ont été étudiés.

Stahler [1] a préparé le α-formylacétophénone sodé par action de l'oxyde de carbone, sous pression, sur l'acétophénone en présence d'éthylate de sodium dans l'éthanol; l'action de CO sur le milieu réactionnel [2] donne du formiate d'éthyle qui peut être l'agent actif de la condensation :



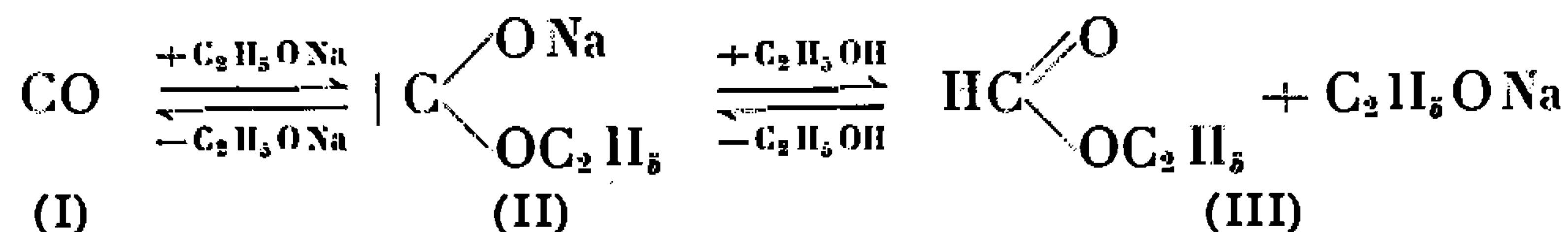
$$C_2H_5OH + C_2H_5O^- + CO \rightleftharpoons HCOOC_2H_5 + C_2H_5O^-,$$
$$HCOOC_2H_5 + C_2H_5O^- + C_6H_5COCH_3 \rightleftharpoons C_6H_5{-}CO{-}CH{=}CHO^- + C_2H_5OH.$$

Nous nous sommes proposé dans ce travail :

1° de déterminer des conditions satisfaisantes pour formyler les cétones par l'oxyde de carbone au voisinage de la pression atmosphérique;

2° de préciser si la fixation directe de CO sur les cétones pouvait être envisagée.

Scheibler [2] a montré que CO se fixe sur l'éthylate de sodium sous 80 atm pour donner l'hémiacétal sodé (II) identique au produit de réaction de l'éthylate de sodium sur le formiate d'éthyle :



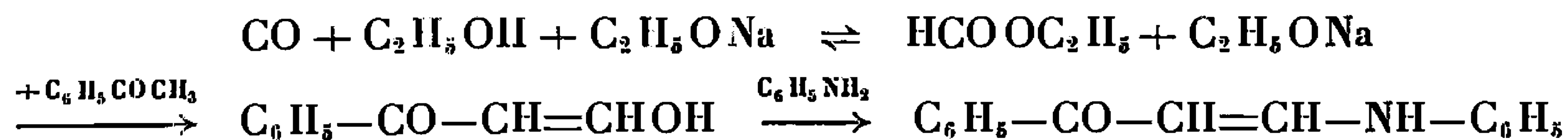
$$\underset{(I)}{CO} \underset{-C_2H_5ONa}{\overset{+C_2H_5ONa}{\rightleftharpoons}} \underset{(II)}{|C\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}} \underset{-C_2H_5OH}{\overset{+C_2H_5OH}{\rightleftharpoons}} \underset{(III)}{HC\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}} + C_2H_5ONa$$

Si le processus réactionnel proposé par cet auteur est totalement réversible, on doit s'attendre au passage facile de (III) à (I) à la pression atmosphérique.

Les esters formiques sont décomposés rapidement, dès la température ordinaire avec dégagement de CO par des solutions de *t*-amylate de sodium dans l'alcool amylique tertiaire; l'alcoolate alcalin intervient comme catalyseur et peut décomposer jusqu'à 10 fois la quantité stœchiométrique d'ester; une décomposition analogue s'observe avec des anions moins basiques : CH_3O^- ou $C_2H_5O^-$ dans l'alcool correspondant, mais à température plus élevée.

La fixation de CO sur les alcoolates tertiaires est difficile; nous n'avons pu la réaliser au voisinage de la pression atmosphérique et à la température ambiante sur le *t*-butylate de potassium dans le dioxanne ou le tétrahydrofuranne (THF). L'éthylate en milieu éthanol-dioxanne 50/50 fixe CO assez

rapidement. L'ester formé a été mis en évidence par condensation sur l'acétophénone, l'α-formylacétophénone obtenu est caractérisé sous forme d'anilinométhylène acétophénone [(3), (4)] :

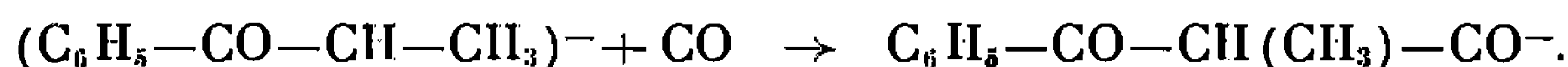


$$CO + C_2H_5OH + C_2H_5ONa \rightleftharpoons HCOOC_2H_5 + C_2H_5ONa$$

$$\xrightarrow{+C_6H_5COCH_3} C_6H_5-CO-CH=CHOH \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5-CO-CH=CH-NH-C_6H_5$$

L'alcool primaire libre est indispensable à la transformation de (II) à (III) du schéma de Scheibler, le composé (II) n'étant pas stable dans les conditions expérimentales utilisées. L'éthylate sec qui retient toujours une quantité appréciable d'éthanol libre, ne fixe, en milieu THF, que 1/5 de la quantité théorique de CO.

Action sur les cétones. — L'oxyde de carbone ne se fixe pas sur les alcoolates tertiaires dans le dioxanne ou le THF alors que l'absorption de gaz est régulière après addition de propiophénone au mélange précédent. Les anions cétoniques peuvent donc réagir sur CO pour donner l'anion dérivé de la cétone formylée. On peut schématiser cette réaction comme une insertion de carbène :



$$(C_6H_5-CO-CH-CH_3)^- + CO \rightarrow C_6H_5-CO-CH(CH_3)-CO^-.$$

Nous ne discuterons pas pour le moment le mécanisme de cette condensation.

Nous avons résumé sur le tableau ci-dessous quelques-uns de nos essais.

Action de CO sur les cétones.

Cétone.	Alcoolate.	Solvant.	Durée de réaction (h).	Produit isolé.	Rdt (%).
1.	Éthylate de sodium	Dioxanne éthanol 50/50	36	(*)	75
2. Propiophénone...	t-amylate de sodium	Toluène	80	$C_6H_5COCH=CHOH$ cristallisé	80
3. » ...	Méthylate de sodium	Dioxanne	24	»	72
4. » ...	t-butylate de potassium	»	18	»	87
5. » ...	»	THF	6	»	90
6. Méthylisobutylcétone........	Méthylate de sodium	Dioxanne	36	Chélate de cuivre	80
7. Pinacoline.......	»	»	36	»	80

(*) L'ester formique formé a été caractérisé par transformation en anilinométhylène acétophénone.

On voit d'après ce tableau que la réaction est fortement influencée par le solvant réactionnel, lente dans le benzène et le toluène, utilisés couramment pour la sodation des cétones par le t-amylate de sodium (5). Elle est plus rapide dans le dioxanne et dans le THF. L'utilisation du THF permet

d'isoler facilement les produits de la réaction, d'obtenir des rendements convenables dans des temps satisfaisants et nous fournit ainsi une nouvelle méthode de préparation des dérivés α formylés des cétones qui peut être étendue à d'autres composés.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES. — L'oxyde de carbone est employé à des pressions un peu supérieures à la pression atmosphérique (inférieure à 900 g environ) dans un appareillage en pyrex. Les alcoolates ont été préparés et manipulés en atmosphère d'« azote R » avec les précautions d'usage.

1° *Action de l'éthylate de sodium.* — Une solution d'éthylate préparée à partir de 3 g de sodium dans 75 ml d'éthanol absolu est diluée avec 75 ml de dioxanne. On agite en atmosphère de CO pendant 36 h; on fixe la quantité théorique; le mélange est refroidi dans la glace et le CO est remplacé par de l'« azote R ». On ajoute 15 g d'acétophénone; après un repos de 12 h, on dissout dans l'eau glacée et l'on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline. On obtient 22 g d'anilinométhylène-acétophénone F 140°; Rdt 75 % ([6]).

2° *Action du t-butylate de potassium et de la propiophénone.* — Le *t*-butylate de potassium sec préparé à partir de 2 g de potassium est mis en suspension dans 150 ml de THF et l'on agite en atmosphère de CO, pas de réaction. On ajoute alors 6,7 g de propiophénone, on fixe la quantité théorique en 6 h puis on isole, par le traitement habituel, 7,3 g de formylpropiophénone. F 118-119°; Rdt 90 %.

3° *Action du méthylate de sodium sec et de la méthylisobutylcétone :* $(CH_3)_2-CH-CH_2CO-CH_3$. — A 0,13 mole de méthylate sec obtenu à partir de 3 g de sodium dans 50 ml de dioxanne, on ajoute 12 g de méthylisobutylcétone; on agite 36 h en atmosphère de CO puis on chasse le solvant sous vide. Le résidu repris à l'eau glacée est transformé en chélate de cuivre ([3]). On isole 15 g de chélate de cuivre recristallisé dans le benzène :



$$[(CH_3)_2-CH-CH_2-CO-CH=CHO]_2Cu \qquad (F\ 163°;\ Rdt\ 80\ \%).$$

(*) Séance du 17 octobre 1966.

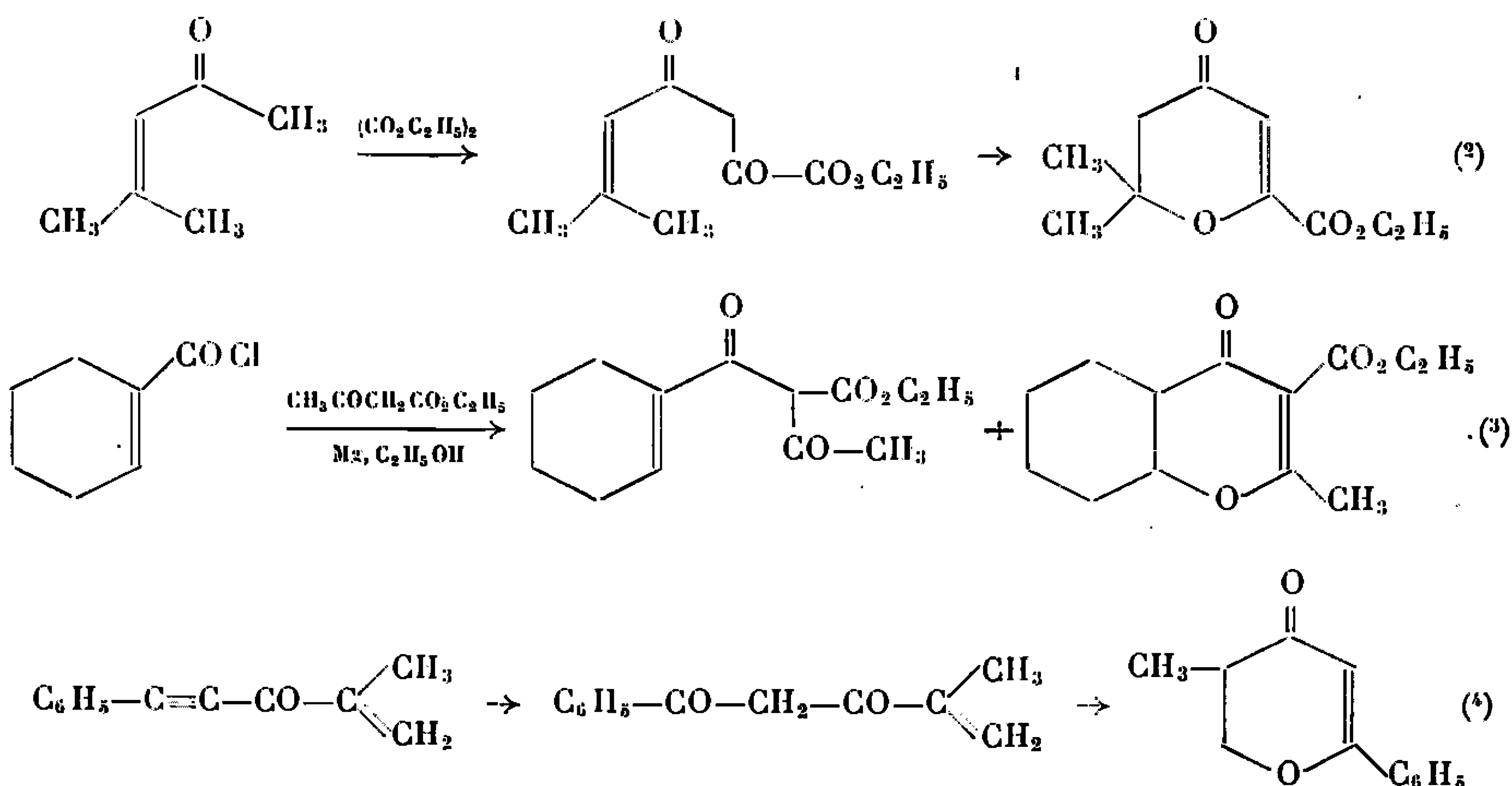
([1]) A. STAHLER, *Chem. Ber.*, 47, 1914, p. 580.
([2]) H. SCHEIBLER et coll., *Chem. Ber.*, 64, 1931, p. 2914; 67, 1934, p. 312 et 314.
([3]) L. M. ROCH, *Ann. Chem.*, 13, n° 6, 1961, p. 155 et 140.
([4]) *Voir* partie expérimentale.
([5]) J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 533 et 537; 1954, p. 690 et 1956, p. 1392.
([6]) En remplaçant l'éthylate éthanolique par de l'éthylate sec, on a obtenu un rendement de 15 % en dérivé anilinė.

(*Travaux Pratiques de Chimie M. P. C.,*
8, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de dihydro-2.3 pyrone-4.* Note (*) de Mme SUZANNE GELIN et M. RENÉ GELIN, présentée par M. Georges Champetier.

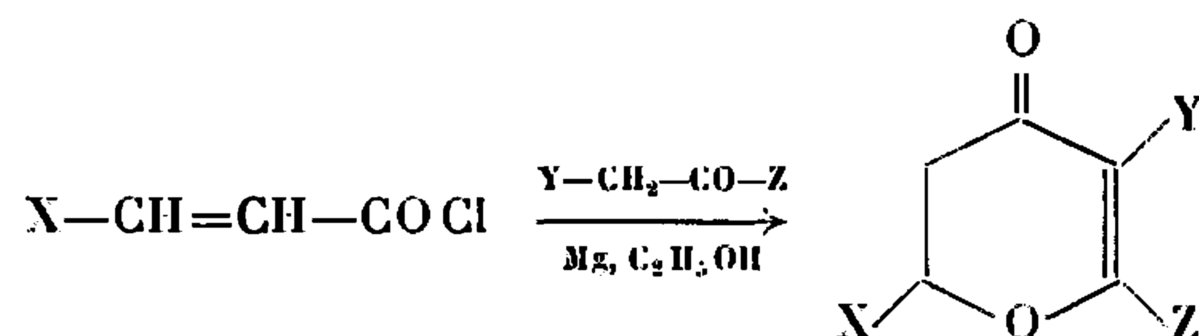
En acylant des esters β-cétoniques, des β-dicétones, le morpholinocyclohexène par des chlorures d'acides éthyléniques, on obtient des β-dicétones éthyléniques qui se cyclisent spontanément en dihydro-2.3 pyrone-4.

L'isomérisation de β-dicétones γ-éthyléniques en dihydro-2.3 pyrone a été réalisée par Claisen ([1]) en 1890 et Dieckmann ([2]) en 1920. Ces auteurs condensaient d'abord l'oxyde de mésityle sur l'oxalate d'éthyle pour obtenir la β-dicétone qui se cyclisait en diméthyl-2.2 dihydro-2.3 carbéthoxy-6 pyrone-4. En 1953, Kidd, Robins et Walker ([3]) ont acylé l'acétylacétate d'éthyle par le chlorure de l'acide tétrahydro-2.3.4.5 benzoyle, ils ont obtenu un mélange de β-dicétone éthylénique et de dihydropyrone. Parker, Raphaël et Wilkinson ([4]) ont synthétisé des β-dicétones γ-éthyléniques en hydratant la triple liaison de cétones éthyléniques et acétyléniques. Ils cyclisaient ensuite par l'acide sulfurique concentré.

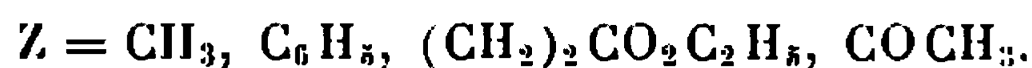


En acylant l'acétylacétone, l'acétylacétate d'éthyle, le benzoylacétate d'éthyle et le β-cétoadipate d'éthyle par le chlorure de crotonyle et le monochlorure monoester éthylique de l'acide fumarique, nous obtenons

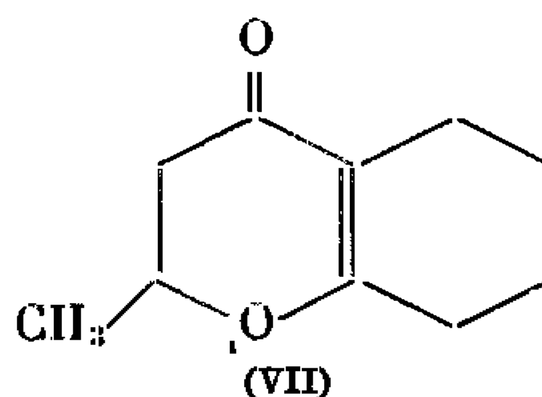
directement après distillation les dihydropyrones :



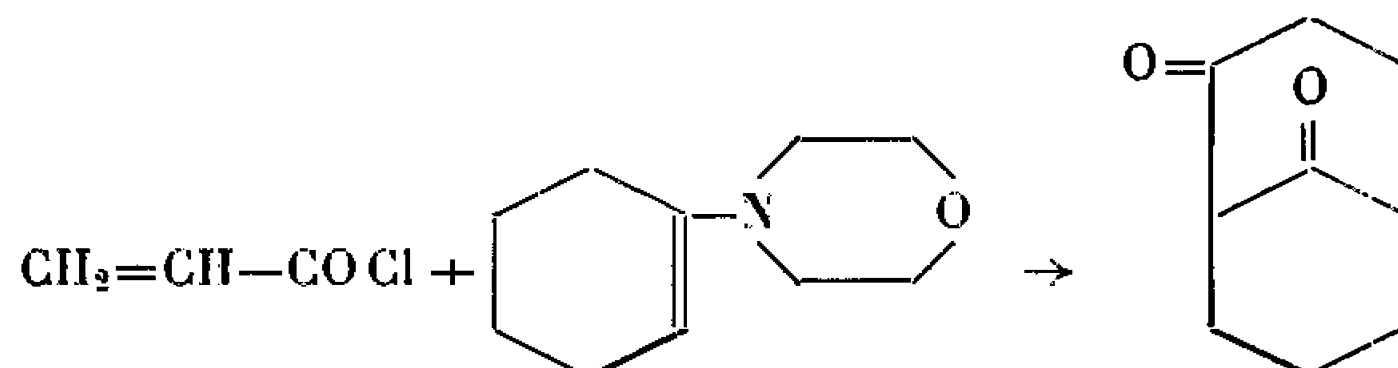

$X = CH_3,\ CO_2C_2H_5;\quad Y = CO_2C_2H_5,\ COCH_3.$


$Z = CH_3,\ C_6H_5,\ (CH_2)_2CO_2C_2H_5,\ COCH_3.$

De même en acylant par le chlorure de crotonyle, le morpholinocyclohexène, nous avons directement la méthyl-2 tétrahydro-5.6.7.8 chromanone-4 (VII)



Dans l'action du chlorure d'acryloyle sur le morpholinocyclohexène, Hargreaves et Hickmott (5) viennent d'identifier la bicyclo-(3.3.1) nonanedione-2.9 :



Ils n'ont pas trouvé de dihydropyrone. La bicyclononanedione-2.9 est très différente des dihydropyrones. Ces derniers composés ont une absorption importante en ultraviolet (ε supérieur à 10 000) alors que la bicyclononanedione (non énolisable) absorbe à 281 mμ (ε 69) (5). Toutes

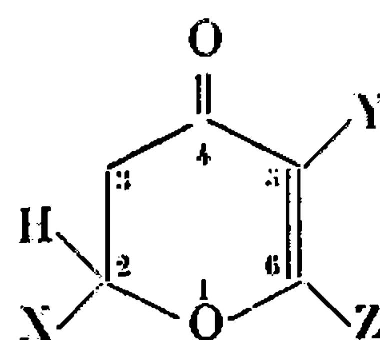


TABLEAU I.

	$X_{(2)}$.	$Y_{(5)}$.	$Z_{(6)}$.	Rdt %.	F (°C).	É (°C/mm Hg).	DNPH (°C).
(I).....	CH_3	$CO_2C_2H_5$	CH_3	87	–	108/0,7	198
(II)....	CH_3	CO—CH_3	CH_3	78	–	89/0,8	176
(III)...	$CO_2C_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	CH_3	28	50	142/0,8	165
(IV)....	$CO_2C_2H_5$	CO—CH_3	CH_3	21	–	128/0,5	128
(V)....	CH_3	$CO_2C_2H_5$	C_6H_5	77	95		195
(VI)....	CH_3	$CO_2C_2H_5$	$(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	70	–	145/0,2	154
(VII)...	CH_3	$(CH_2)_4$		61	–	137/18	196

les dihydropyrones donnent une dinitrophénylhydrazone. Les analyses sont correctes. Les spectres de RMN sont en accord avec les formules proposées (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

	Ultraviolet (éthanol).		R. M. N.		
	λ_{max} (mμ).	ε.	CH_3(X).	CH_3(Z).	$H_{(2)}$.
(I)	262	11 320	1,41 d	2,12 s	4,6 m
(II)	267	11 400	1,49 d	2,19 s	4,6 m
(III)	260	10 400	–	2,58 s	4,79 m
(IV)	266	13 948	–	2,32 s	4,88 m
(V)	290	13 530	1,57 d	–	4,72 m
(VI)	265	10 000	–	–	4,55 m
(VII)	271	11 200	1,4 d	–	4,4 m

(s, singulet; d, doublet; m, multiplet.)

En traitant (I) par l'acide polyphosphorique à 145°, on obtient la diméthyl-2.6 dihydropyrone-4 ($X = Z = CH_3$, $Y = H$), déjà obtenue à partir de l'acide déhydroacétique par de Vrieze (6) et Bartels-Keith et Turner (7). $É_{22}$ 98°, λ_{max} 263 mμ; ε 12 200 [litt. (7) λ_{max} 263 mμ, ε 10 500] DNPH, F 152° [litt. (7) 151-153°]; R. M. N., δ CH_3(X) 1,48 d; CH_3(Z) 2 s; $H_{(2)}$ 4,5 m; $H_{(5)}$ 5,3 s.

De même (V) traité par l'acide polyphosphorique donne la méthyl-2 phényl-6 dihydro-2.3 pyrone-4 ($X = CH_3$, $Y = H$, $Z = C_6H_5$), déjà préparée par une autre méthode par Parker, Raphaël et Wilkinson (4). Ce composé avait été identifié à tort avec la bullaténone naturelle par Brandt, Thomas et Taylor (8) qui donnaient F 69°; DNPH, F 238°, nous avons trouvé F 62° [Litt. (4) F 62°]; DNPH, F 199°; λ_{max} (mμ) 221, 241, 298 (ε 8 820, 6 000, 17 900).

L'acylation des esters β-cétoniques et des β-dicétones est effectuée suivant Viscontini et Merckling (9) en milieu benzénique (10). L'acylation du morpholinocyclohexène est réalisée suivant Hünig (11).

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) L. Claisen, *Chem. Ber.*, 24, 1891, p. 115.
(2) W. Dieckmann, *Chem. Ber.*, 53, 1920, p. 1772.
(3) A. A. A. Kidd, P. A. Robins et J. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3244.
(4) W. Parker, R. A. Raphaël et O. I. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 38, 1958, p. 71.
(5) P. W. Hickmott, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 287; J. R. Hargreaves et P. W. Hickmott, *Tetrahedron letters*, 35, 1966, p. 4173.
(6) J. J. de Vrieze, *Rec. Trav. Chim.*, 78, 1959, p. 91.
(7) J. R. Bartels-Keith et W. B. Turner, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3413.
(8) C. W. Brandt, W. I. Taylor et B. R. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3425.
(9) M. Viscontini et N. Merckling, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 2280.
(10) R. Gelin, S. Gelin et J. C. Poimbœuf, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3027.
(11) S. Hünig, E. Benzing et E. Lucke, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2833.

(*Institut national des Sciences appliquées de Lyon, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-TROISIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1966
TABLES SEMESTRIELLES



PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1966

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du coefficient de diffusion du carbone dans le nickel par analyse thermogravimétrique.* Note (*) de MM. **Henri Lafitau**, **Paul Gendrel** et **Léon Jacque**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude cinétique par thermogravimétrie des réactions entre solides et gaz constitue, dans des conditions bien définies, un procédé de mesure rapide des coefficients de diffusion en phase solide. La méthode est appliquée à l'évaluation du coefficient de diffusion du carbone dans le nickel.

Faisant suite à l'étude des équilibres dans le système Ni-C-CH_4-H_2 [1], la méthode thermogravimétrique appliquée à la cinétique des réactions de carburation de tôles minces de nickel par des mélanges H_2-CH_4 de composition proche de l'équilibre, permet de recouper la limite de solubilité N_s du carbone de la solution solide (Ni-C) en présence de graphite : un abaissement très marqué de la vitesse traduit l'apparition du graphite libre.

Par ailleurs, les valeurs de N_s obtenues par dosage direct du carbone dissous à 1000°C, dans un échantillon maintenu 24 h à l'équilibre, corroborent parfaitement ces résultats, indiqués sur la figure 1. Pour chaque série de déterminations, l'écart quadratique moyen relatif est de l'ordre de 2 %. Celles-ci confirment que la solubilité du carbone dans le nickel est notablement inférieure à celle indiquée par différents auteurs [2]. La cinétique de la réaction au cours de laquelle le solide est constitué uniquement par la phase (Ni-C) peut être régie, suivant les conditions expérimentales choisies, par l'un ou plusieurs des processus suivants :

1. Un mécanisme de transfert des molécules de CH_4 du sein de la phase gazeuse à l'interface gaz-solide.

2. Une réaction de dissociation de CH_4 à cet interface.

3. Un mécanisme de diffusion du carbone formé dans la solution solide (Ni-C).

Un choix judicieux des paramètres expérimentaux agissant sur la vitesse permet de rendre prépondérant l'effet de chacun de ces processus élémentaires sur le phénomène global observé :

a. la cinétique se limite successivement au processus 2 et 3 lorsque la vitesse v de circulation des gaz est suffisamment élevée au niveau de l'échantillon ($v \geq 0{,}4$ cm/s à 1000°C pour une épaisseur $2e = 0{,}25$ mm);

b. la durée du processus 3 relativement au processus 2 croît avec l'épaisseur $2e$ des éprouvettes.

Par exemple, avec $T = 1000^\circ C$, $p(CH_4) = 75$ mm de mercure, $v = 0,4$ cm/s, $2e = 0,50$ mm, le mécanisme de diffusion interne régit l'essentiel du phénomène de carburation, comme indiqué schématiquement sur la figure 2. Les conditions d'isolement du processus 3 étant ainsi parfaitement définies, on peut établir à partir de la loi de Fick, une corrélation [3] entre le coeffi-

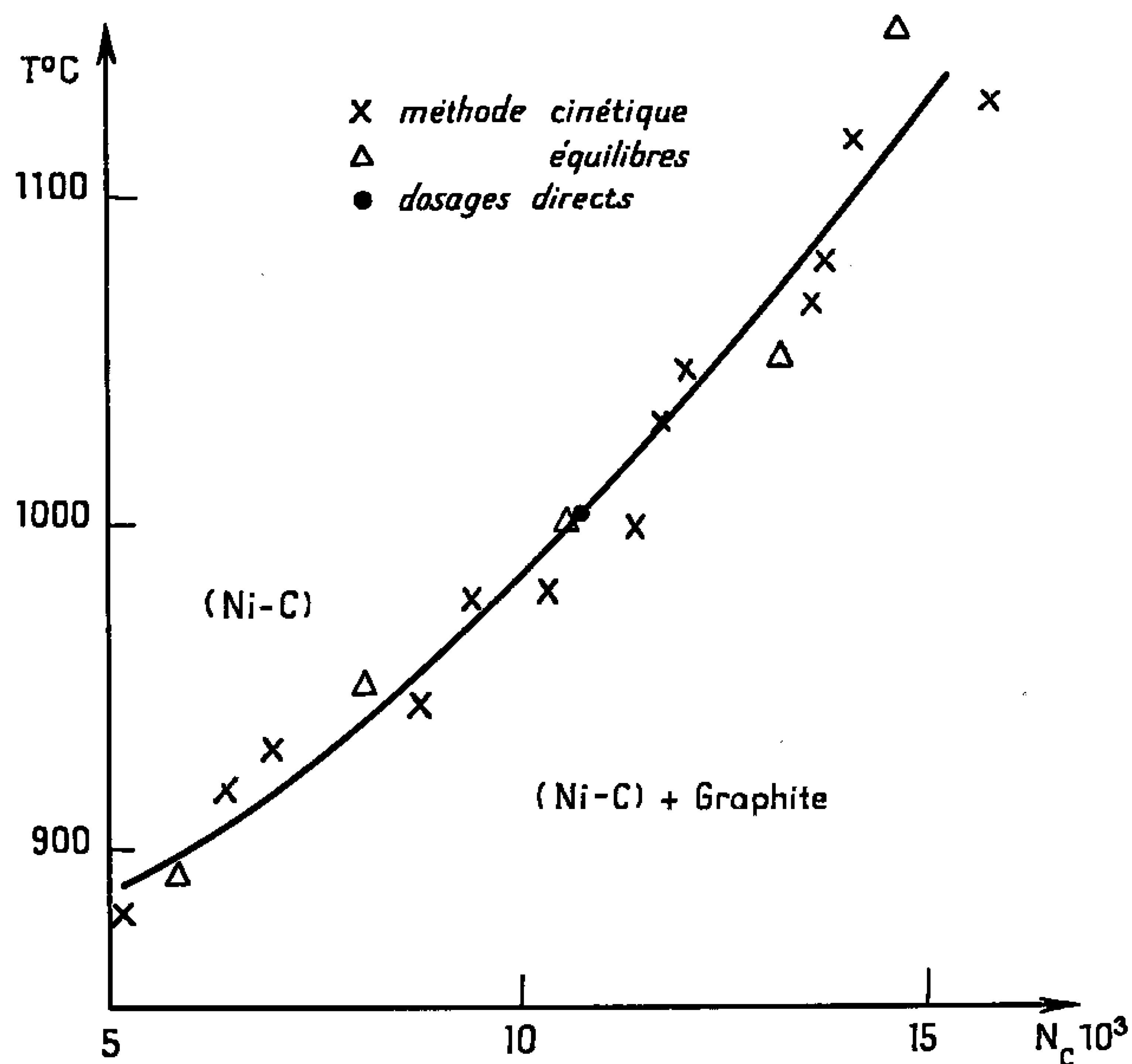


Fig. 1. — Solubilité N_s du carbone dans la solution (Ni-C) en équilibre avec le graphite.

cient de diffusion D et le rapport $\alpha = N_c/N_s$ (N_c étant la concentration moyenne de l'élément diffusant à l'instant t) dans l'hypothèse où D est indépendant de N_c :

$$1 - \alpha = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n \text{ impair}} \frac{1}{n^2} \exp\left(- n^2 \pi^2 \frac{Dt}{4e^2}\right).$$

Cette série est très rapidement convergente : en ne considérant que le premier terme de la série on trouve que $\pi^2 Dt/4e^2$ est déjà calculé avec une erreur inférieure à 1 %, pour $\alpha = 0,45$.

Dans ces conditions, le phénomène de diffusion peut donc être décrit par l'expression

$$1 - \alpha = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(- \pi^2 \frac{Dt}{4e^2}\right).$$

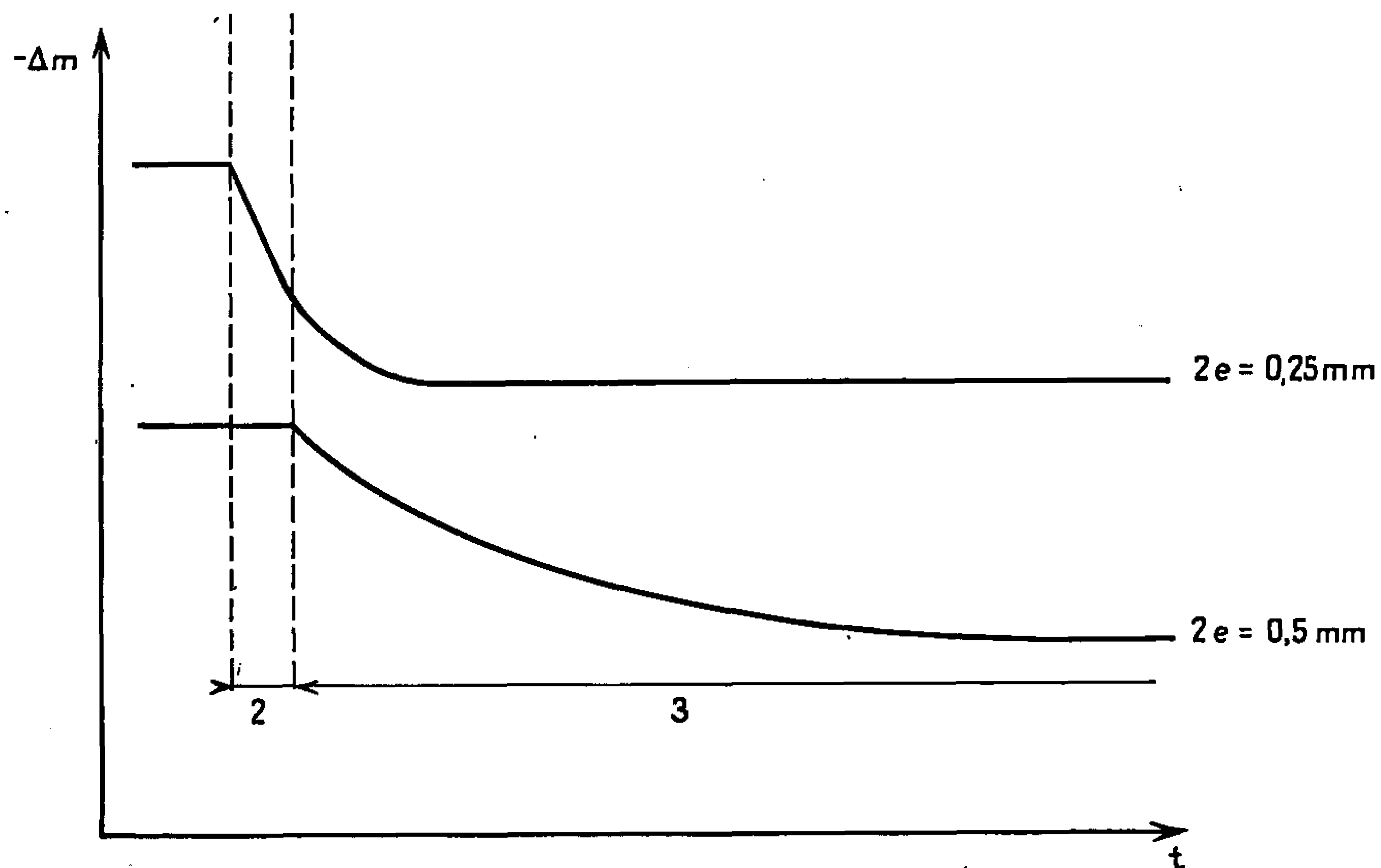


Fig. 2. — Courbe de carburation à 1000°C, $p\,(CH_4) = 75$ mm de mercure, $v = 0{,}4$ cm/s.

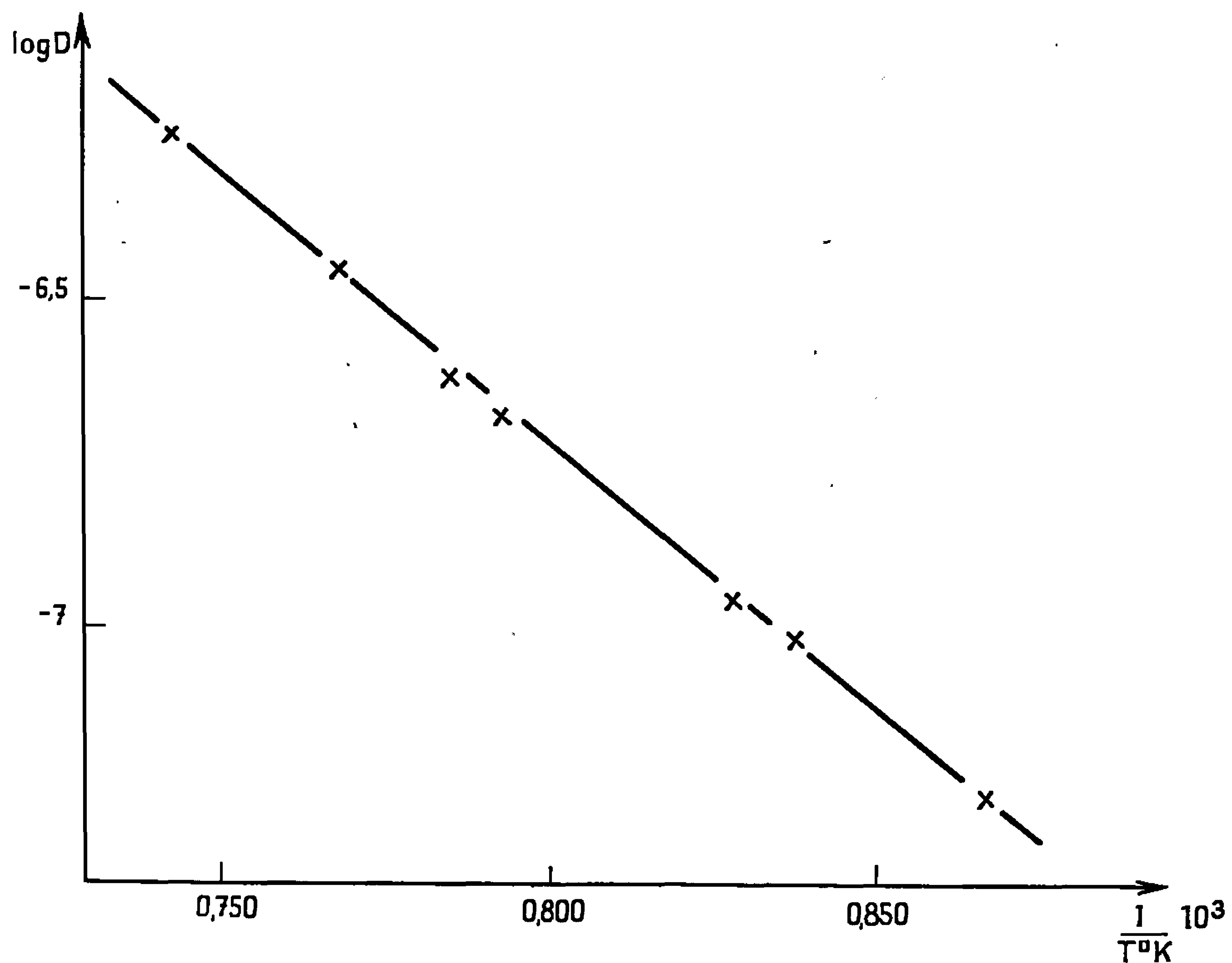


Fig. 3. — Variation du logarithme du coefficient de diffusion avec l'inverse de la température absolue.

Dans le tableau ci-dessous, nous comparons nos résultats à ceux de différents auteurs, pour la même température de 1000°C.

Solubilité et coefficient de diffusion du carbone dans le nickel à 1000°C.

	Présent travail.	Smithells et Ransley (¹)		Landern, Kern et Beach (²).
N_s	11.10^{-3}	$19,6.10^{-3}$	–	$12,5.10^{-3}$
D (cm²/s)	$2,4.10^{-7}$	$0,72.10^{-7}$ (non corrigé)	$1,3.10^{-7}$ (corrigé)	3.10^{-7}

Les évaluations de Smithells et Ransley (⁴) ont été établies à partir de valeurs de N_s environ deux fois supérieures à celles que nous avons déterminées. Le coefficient D corrigé est celui qu'on obtient en considérant les résultats de la figure 1.

La loi de variation de D avec la température est représentée sur la figure 3. Elle permet d'évaluer l'énergie d'activation, E, trouvée égale à 38,5 kcal/at-g.

Cette valeur, bien qu'anormalement élevée pour la diffusion d'atomes interstitiels, est en bon accord avec celles précédemment établies : 39,7 kcal/at-g (⁵).

La rapidité et la précision de cette méthode de mesure de coefficient de diffusion par thermogravimétrie suggère l'intérêt de sa généralisation.

Dans une prochaine étape nous envisageons l'application de cette technique à la décarburation d'alliages (Ni-C).

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(¹) H. Lafitau, P. Gendrel et L. Jacque, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5524.
(²) J. J. Lander, H. E. Kern et A. L. Beach, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 1305.
(³) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, 1959, p. 92-100.
(⁴) C. J. Smithells et C. E. Ransley, *Proc. Roy. Soc.*, A, 155, 1936, p. 195.
(⁵) W. Seith, *Diffusion in Metallen*, 2e éd., Springer, Berlin, 1955.

(École Polytechnique, Laboratoire de Chimie, 17, rue Descartes, Paris, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Application du calcul opérationnel mixte à l'étude théorique des courbes chronoampérométriques et chronopotentiométriques tracées avec électrode cylindrique.* Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions proposé d'étendre certaines méthodes, propres à la transformation de Laplace à deux variables, au calcul opérationnel mixte appliqué aux fonctions à plusieurs variables. On peut ainsi obtenir des solutions des équations aux dérivées partielles sur les frontières du domaine de définition sans résoudre la solution générale de l'équation aux dérivées partielles.

Dans le cas de nombreuses méthodes électrochimiques, cette technique de résolution ([1]) peut être intéressante car il suffit bien souvent de connaître la valeur des concentrations ou des flux de particules électroactives seulement à la surface de l'électrode contrôlée. Ceci revient donc à calculer la solution de leur équation de transfert de masse sur les frontières de définition. Nous étudions ici le cas d'une électrode cylindrique de rayon $r = r_0$, plongée dans un électrolyte supposé sans limite finie.

1. *Équation générale de transfert de masse.* — On suppose que l'électrolyte support contient des espèces ioniques $C_i(r, t)$, en faible concentration par rapport à l'électrolyte indifférent; de plus, les transports par convection sont négligeables. L'équation de transfert de masse pour l'espèce C_i est ([2])

$$(1) \qquad \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{D}\frac{\partial}{\partial t}\right] C_i(r, t) = 0.$$

Les conditions aux limites sont les suivantes : $C(r, 0) = C(\infty, t) = C^0$. On pose

$$C(r, t) = C(r, t) - C^0.$$

On utilise, pour la résolution de l'équation (1), la transformation mixte LK, de la fonction $C(r, t)$, définie par

$$(2) \qquad c(q, s) = \int_0^\infty \int_{r_0}^\infty e^{-st}\, r\, K_0(qr)\, C(r, t)\, dr\, dt = \mathrm{LK}[C(r, t)].$$

La fonction $K_n(z)$ est la fonction de Bessel définie par ([3])

$$K_n(z) = \lim_{x \to n} \frac{\pi}{2} \frac{I_{-x}(z) - I_x(z)}{\sin x\pi},$$

$I_x(z)$ est la fonction de Bessel modifiée de première espèce.

L'image de l'équation (1) s'obtient en lui appliquant la transformation mixte (2); les dérivées partielles s'éliminent en intégrant par partie et

l'on obtient

$$(3)\qquad u(q, s) = \frac{r_0 K_0(qr_0)\left[\dfrac{\partial u(r, s)}{\partial r}\right]_{r=r_0} + r_0 q u(r_0, s) K_1(qr_0)}{q^2 - \dfrac{s}{D}},$$

avec

$$u(r_0, s) = \int_0^\infty e^{-st} U(r_0, t)\, dt; \qquad \left[\frac{\partial u(r, s)}{\partial r}\right]_{r=r^0} = \int_0^\infty e^{-st}\left[\frac{\partial U(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} dt.$$

Pour que l'image $u(q, s)$ soit holomorphe par rapport à la variable s, il faut que le numérateur de l'équation (3) s'annule pour la valeur $s = Dq^2$, soit $q = \mp (s/D)^{1/2}$; d'où l'équation image reliant les conditions aux limites

$$(4)\qquad K_0\left(r_0\sqrt{\frac{s}{D}}\right)\left[\frac{\partial u(r, s)}{\partial r}\right]_{r=r_0} + \sqrt{\frac{s}{D}}\, u(r_0, s)\, K_1\left(r_0\sqrt{\frac{s}{D}}\right) = 0.$$

On peut obtenir directement l'original de la relation précédente en utilisant la formule d'inversion de Laplace. On peut également mettre l'équation (4) sous la forme :

$$(5)\qquad \left[\frac{\partial u(r, s)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = -[s c(r_0, s) - C^0]\sqrt{\frac{1}{sD}}\,\frac{K_1\left(r_0\sqrt{\dfrac{s}{D}}\right)}{K_0\left(r_0\sqrt{\dfrac{s}{D}}\right)}.$$

On met ainsi en évidence au second membre la transformée de Laplace de $[\partial C(r, t)/\partial t]_{r=r_0}$; d'où par inversion de l'équation (5) :

$$(6)\qquad \left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = \left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial t}\right]_{r=r_0} \star \frac{4}{r_0\pi^2}\int_0^\infty \frac{e^{-Dx^2t}\, dx}{x[J_0^2(xr_0) + Y_0^2(xr_0)]}.$$

Le symbole ★ indique une intégrale de convolution.

2. *Courbes chronoampérométriques :*

a. Dans le cas d'une seule substance électrolysable, avec un potentiel d'électrode fixe tel que $C(r_0, t) = 0$, on obtient pour valeur du flux à l'électrode :

$$(7)\qquad D\left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = \frac{4 C^0 D}{r_0\pi^2}\int_0^\infty \frac{e^{-Dx^2t}\, dx}{x[J_0^2(r_0x) + Y_0^2(r_0x)]}.$$

On vérifie que cette solution est bien celle dérivée d'une solution particulière de l'équation de la chaleur [(4), (5)] :

Lorsque le potentiel de l'électrode contrôlée varie linéairement selon l'équation : $E = E_i - vt$, on a dans le cas du dépôt d'une substance insoluble formant un système rapide :

$$C(r_0, t) = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^0 - vt)\right].$$

L'équation de la courbe chronoampérométrique est alors donnée par l'équation (6), à une constante multiplicative près.

b. Dans le cas de deux substances électrolysables A et B solubles, le calcul des concentrations à la surface de l'électrode s'effectue en tenant compte de la condition aux limites :

$$\text{(8)} \qquad D\left[\frac{\partial A(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} + D'\left[\frac{\partial B(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = 0.$$

En additionnant les équations images de la forme (4) obtenues pour chacune des deux espèces ioniques, puis en tenant compte de la condition aux limites (8), on obtient

$$D\left(\frac{s}{D}\right)^{\frac{1}{2}} K_1\left(r_0\sqrt{\frac{s}{D}}\right) K_0\left(r_0\sqrt{\frac{s}{D'}}\right)\left[a(r_0, s) - \frac{A^0}{s}\right]$$
$$+ D'\sqrt{\frac{s}{D'}} K_1\left(r_0\sqrt{\frac{s}{D'}}\right) K_0\left(r_0\sqrt{\frac{s}{D}}\right)\left[b(r_0, s) - \frac{B^0}{s}\right] = 0,$$

avec $A^0 = A(r, 0)$; $B^0 = B(r, 0)$.

On obtient la solution $A(r_0, t)$ à partir de l'équation précédente en éliminant $B(r_0, t)$ grâce à la relation de Nernst. Après inversion de la transformation de Laplace on obtient une équation de Volterra de deuxième espèce de solution $A(r_0, t)$ connue. La formule (6) donne alors la valeur du flux.

Dans le cas d'un processus totalement irréversible on a la relation suivante [2] :

$$\text{(9)} \qquad D\left[\frac{\partial A(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = k^0 A(r_0, t) \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}(vt - E_i)\right].$$

En substituant la valeur de $A(r_0, t)$, déduite de la relation (9), dans l'équation (4); on obtient également après inversion une équation de Volterra de deuxième espèce de solution $[\partial A(r, t)/\partial r]_{r=r_0}$ connue.

3. *Courbes chronopotentiométriques :*

a. Dans le cas d'un processus réversible comportant l'électrolyse d'une seule substance formant un dépôt insoluble, on a la relation suivante pour une électrolyse à densité de courant i_0 constante :

$$\text{(10)} \qquad i_0 = nFD\left[\frac{\partial C(r, t)}{\partial r}\right]_{r=r_0}.$$

En reportant l'image de l'équation (10) dans la relation (4), on obtient après inversion :

$$\text{(11)} \qquad C(r_0, t) = C^0 - \frac{4 i_0}{nFD r_0 \pi^2}\int_0^\infty \frac{e^{-Dx^2 t}\, dx}{x^3 [J_1^2(r_0 x) + Y_1^2(r_0 x)]}.$$

Le potentiel de l'électrode contrôlée est obtenu en utilisant la formule de Nernst où les concentrations à la surface de l'électrode en fonction du temps sont données par la relation (11); l'activité de la substance déposée étant prise égale à l'unité.

Lorsqu'on est en présence de deux espèces solubles on obtient de même des expressions identiques à la formule (11) qui permettent d'exprimer le potentiel de l'électrode donnant la courbe chronopotentiométrique:

b. Dans le cas d'un processus totalement irréversible les équations (9) et (10) donnent la relation :

$$(12) \qquad i_0 = (k^0/n\mathrm{F})\,\mathrm{C}(r_0, t)\,\exp\left[-\frac{\alpha n\mathrm{FE}}{\mathrm{RT}}\right].$$

Étant donné qu'aucune hypothèse de cinétique n'a été faite pour obtenir la solution (11), on peut l'utiliser pour la combiner avec la relation (12).

On obtient alors pour expression de la courbe chronopotentiométrique :

$$(13) \qquad \mathrm{E}(t) = -\frac{\mathrm{RT}}{\alpha n\mathrm{F}}\left\{\mathrm{Ln}\,i_0 - \mathrm{Ln}\,(n\mathrm{F}k^0)\left[\mathrm{C}^0 - \frac{4 i_0}{n\mathrm{FD}r_0\pi^2}\int_0^\infty \frac{e^{-\mathrm{D}x^2 t}\,dx}{x^3\left[\mathrm{J}_1^2(r_0 x) + \mathrm{Y}_1^2(r_0 x)\right]}\right]\right\}.$$

(*) Séance du 11 juillet 1966.

(1) J. Hladik, *Comptes rendus*, 262, série A, 1966, p. 864.
(2) P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry*, Interscience, 1954.
(3) G. Petiau, *La théorie des fonctions de Bessel*, C. N. R. S., 1965.
(4) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Clarendon Press, 1965, 2e édition, p. 335.
(5) A. Rius, S. Polo et J. Llopis, *Anales fis. quim.*, 5, 1949, n° 45, p. 1029.

(*Laboratoire de Physique Enseignement,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

MÉTALLURGIE. — *Action du zinc liquide sur les aciers au nickel.* Note (*) de MM. **Michel Andréani**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Georges Chaudron.

La très grande fragilité des aciers inoxydables austénitiques en présence de zinc, entre 750 et 1100° semble due à la forte affinité du nickel pour celui-ci, et à l'apparition de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ aux limites de pénétration du zinc dans les joints de grains. Un acier au nickel pour lequel cette transformation n'a pas lieu pendant l'essai ne présente pas la même susceptibilité.

Rädeker [1] et d'autres auteurs ont montré que la striction et la contrainte de rupture des éprouvettes de traction en acier sont fortement affectées par un environnement de zinc liquide. La théorie de Griffith [2] donne une explication générale du phénomène : les atomes de zinc adsorbés diminuent l'énergie de surface et favorisent la propagation des microfissures dues aux empilements de dislocations.

Cependant, suivant les aciers et la température, en dehors de la diminution de l'énergie superficielle, peuvent intervenir d'autres phénomènes physiques et physico-chimiques, tels que la diffusion et la formation de phases intermédiaires [3]. Or les aciers inoxydables austénitiques, peu sensibles entre 420 et 700° à l'action du zinc, présentent au-dessus de ces températures une fragilité très supérieure à celle du fer pur dans les mêmes conditions, ce que la théorie de Griffith ne suffit pas à expliquer.

Par exemple, alors qu'une éprouvette plate de cet acier simplement portée à 800° peut être pliée à branches parallèles sans présenter de fissures, un dépôt de zinc sur la partie en tension entraîne une rupture immédiate, sans déformation sensible.

Dans le but d'étudier le phénomène, nous avons examiné à la microsonde électronique des échantillons d'acier immergés sans contrainte dans le zinc liquide, puis des éprouvettes de traction rompues en présence de zinc, pour des températures comprises entre 420 et 1100°. Deux sortes d'acier au nickel ont été utilisées : divers aciers austénitiques du type 18-8, et un acier à 9,5 % de nickel (C = 0,035 %, Mn = 0,42 %).

A. Action du zinc sans contrainte. — *a. Aciers austénitiques.* — Trois domaines de températures sont à distinguer.

Entre 420 et 570°, les images obtenues à la microsonde montrent que la vitesse de diffusion du zinc dans la matrice est inférieure à la vitesse de dissolution de celle-ci, ce qui exclut tout changement de composition ou de structure dans la matrice.

Entre 570 et 750°, le zinc diffuse de façon uniforme, sans pénétration préférentielle par les joints de grains. Cependant, parmi les métaux présents dans la phase mère, le nickel joue un rôle particulier : alors que le fer

et le chrome participent peu à la diffusion, le nickel, en arrière du front de diffusion, se rassemble dans les joints de grains de la matrice sous forme de solution solide β NiZn.

Au-dessus de 750°, il apparaît au front de pénétration du zinc une phase nouvelle, pratiquement exempte de nickel (*fig.* 1). Pour un acier contenant 17 % de chrome et 11,5 % de nickel, la phase formée, riche en fer, contient 14,1 % de chrome, 24,7 % de zinc et *seulement* 0,95 % *de nickel.* Cet appauvrissement en nickel entraîne la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, en accord avec le fait que la phase formée est ferromagnétique. A la limite, en prolongeant suffisamment l'expérience, ou en élevant beaucoup la température, on obtient un échantillon formé de grains de ferrite au chrome entièrement isolés par une solution solide Zn-Ni, plus riche en zinc que la phase β précédemment indiquée (*fig.* 2).

Pour ces trois domaines de température, le comportement des divers aciers inoxydables austéniques 18-8 est le même, quelle que soit la teneur en carbone et en éléments stabilisants.

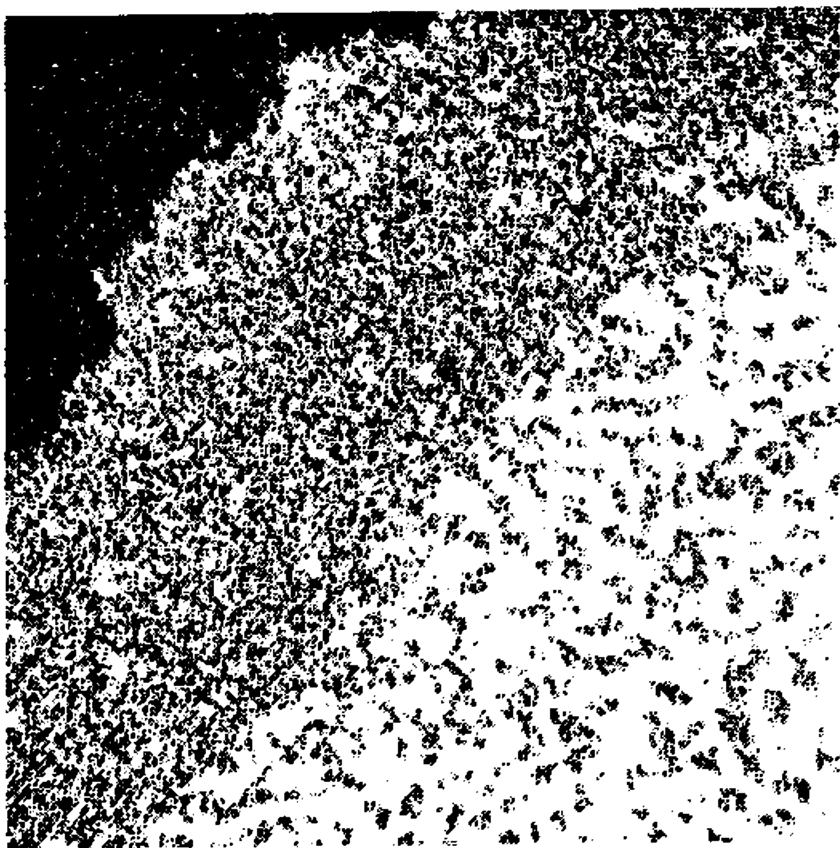
b. Acier à 9,5 % *de nickel.* — Entre 420 et 710°, température du point Ac_3 de cet acier, celui-ci a le même comportement que les aciers austénitiques 18-8.

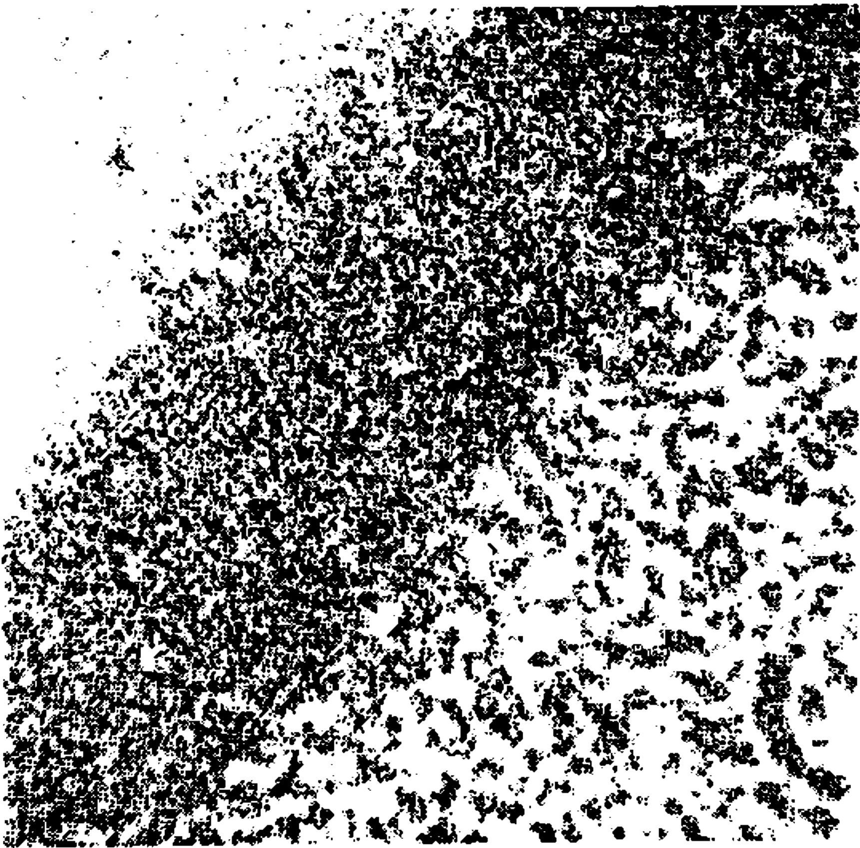
Au-dessus de 710°, on ne voit pas apparaître de particularité dans la répartition du nickel. L'augmentation des vitesses de diffusion provoque simplement la formation plus rapide de la phase β NiZn dans les joints de grains.

Cet acier, de structure α à la température ambiante, est austénitique à partir de 710°. On pouvait donc s'attendre, en condition isotherme, à un comportement vis-à-vis du zinc analogue à celui des aciers 18-8. Dans ces conditions thermiques, l'expérience révèle l'impossibilité d'atteindre le domaine α par élimination du nickel sous l'effet d'une diffusion dans le zinc.

B. Action du zinc sous contrainte de traction. — *a. Aciers austénitiques.* — Les essais de traction sur éprouvettes dans un bain de zinc montrent que le phénomène de rupture sans déformation intervient à partir de 750° environ : l'examen micrographique montre une corrosion intergranulaire. Dans les fissures examinées à la microsonde électronique, le zinc pénètre préférentiellement le long des joints de grains. Simultanément, le nickel voisin de ceux-ci diffuse avec une grande rapidité vers le zinc pour former la solution β NiZn. Sur deux nappes bordant le joint de grains, l'austénite primitive est remplacée par une ferrite α contenant du zinc (*fig.* 3). Comme précédemment, le fer et le chrome participent peu à la diffusion.

b. Acier à 9,5 % *de nickel.* — En présence de zinc, la fragilité sous contrainte de traction de cet acier est modérée, et comparable à celle


Zinc


Nickel

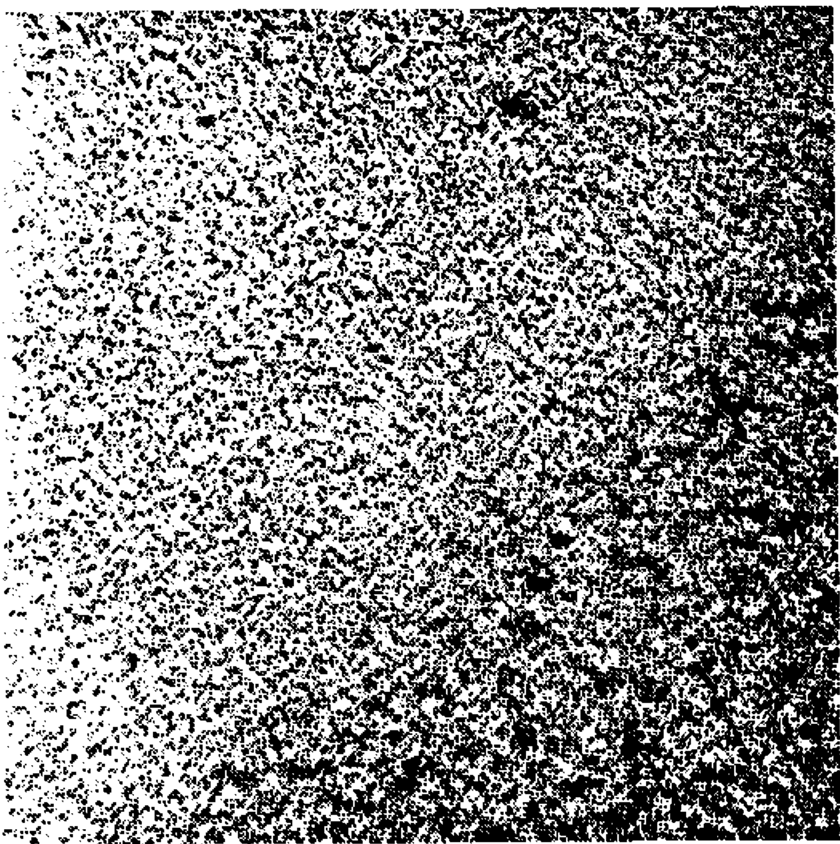
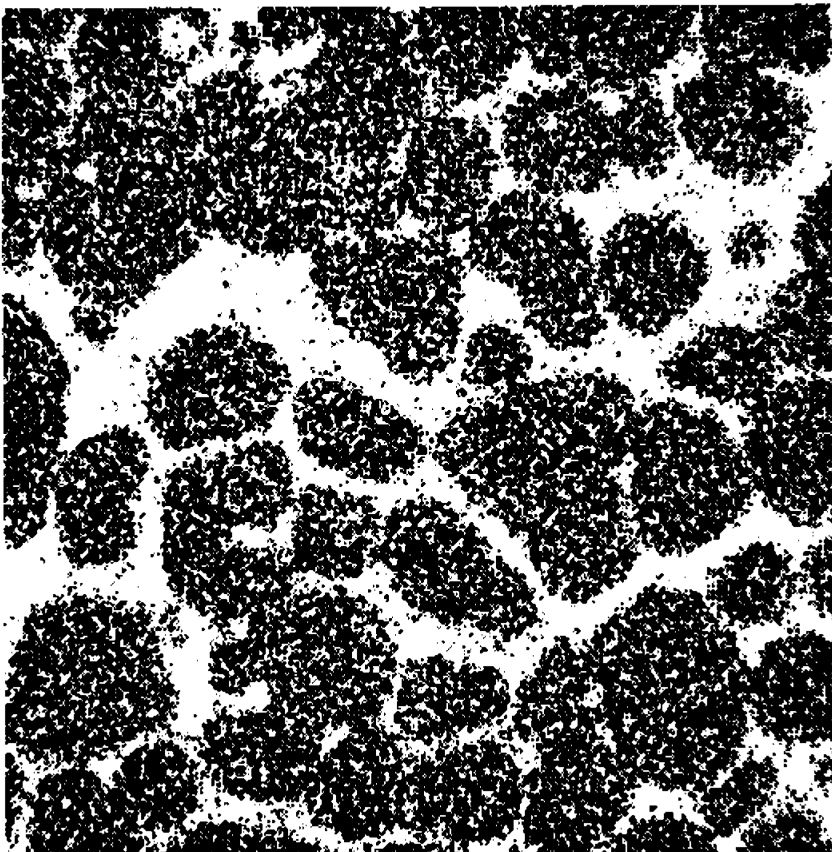
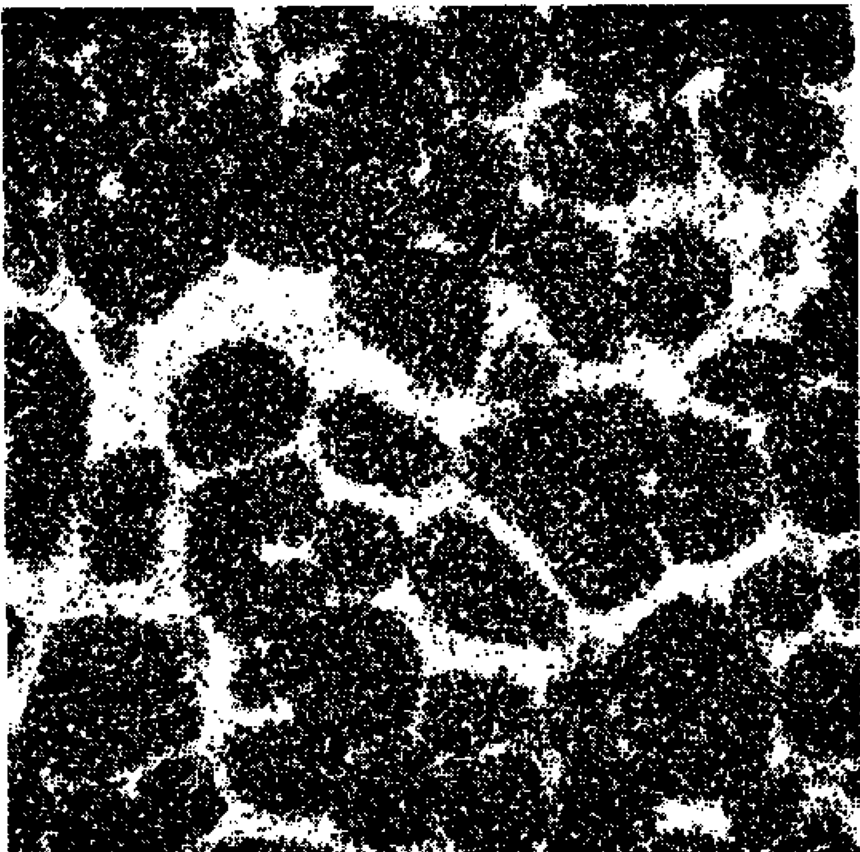

Fer (ou Chrome)

Fig. 1.


Zinc


Nickel

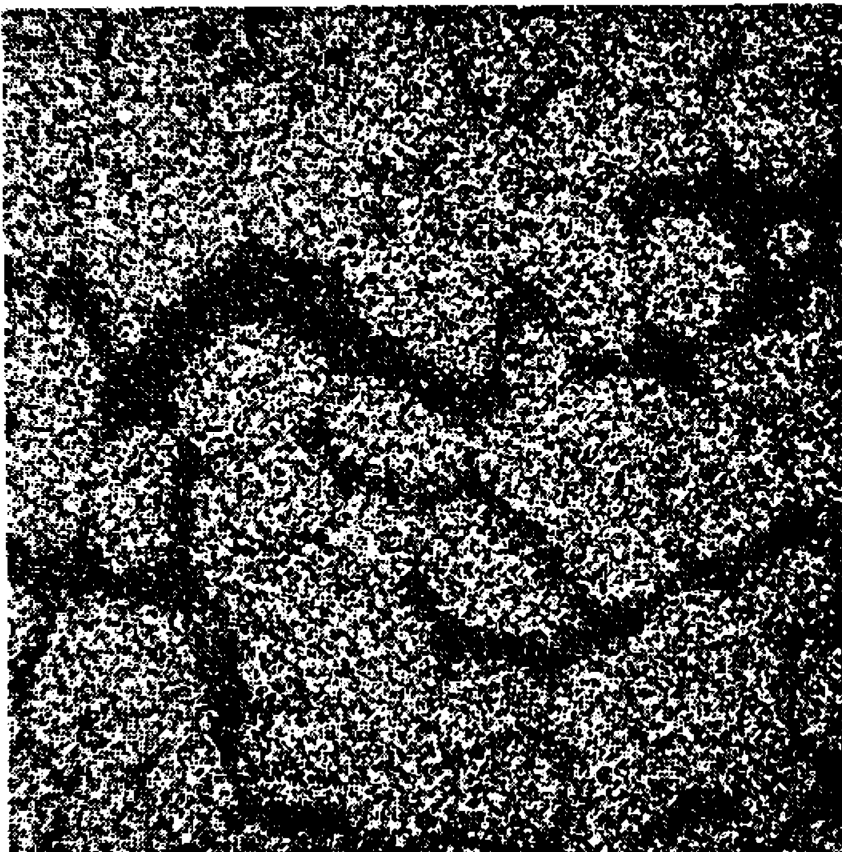
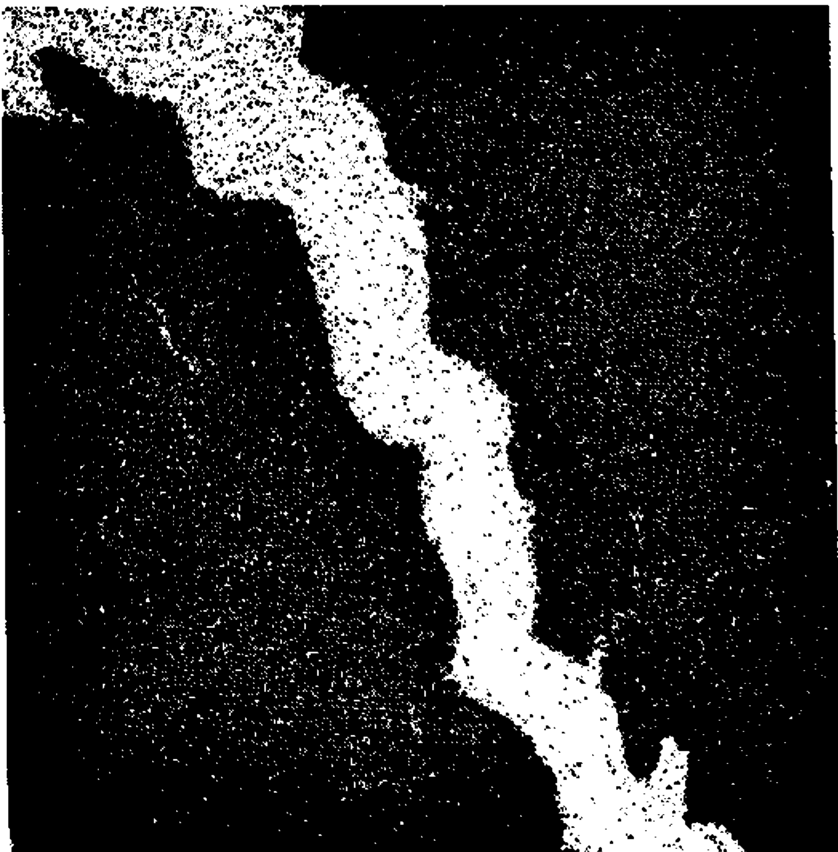
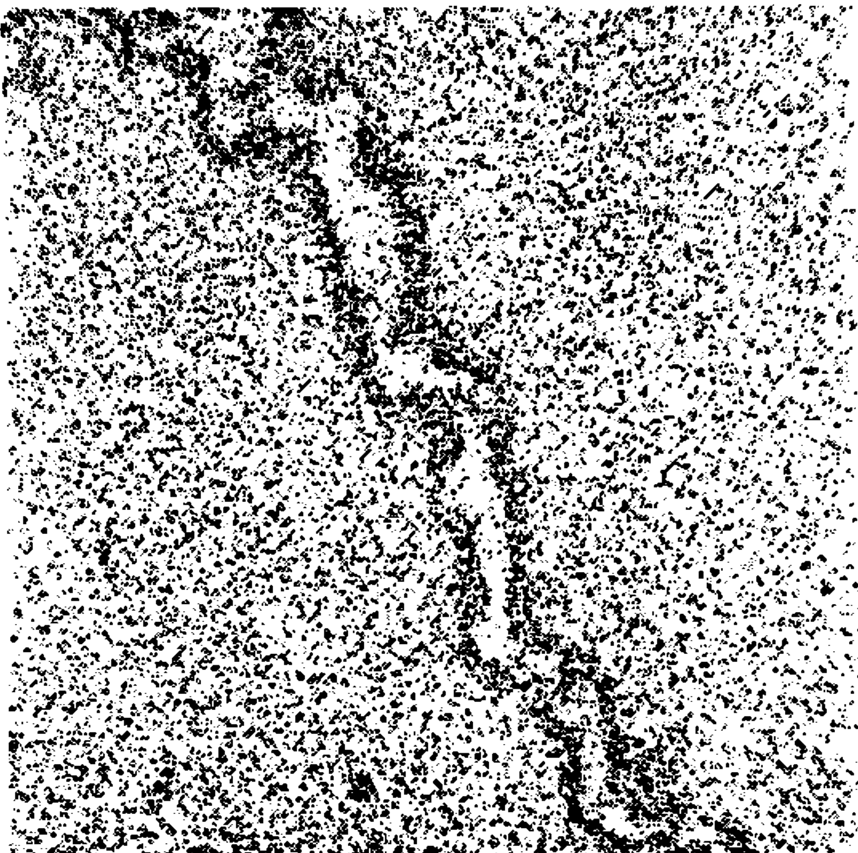

Fer (ou Chrome)

Fig. 2.


Zinc


Nickel

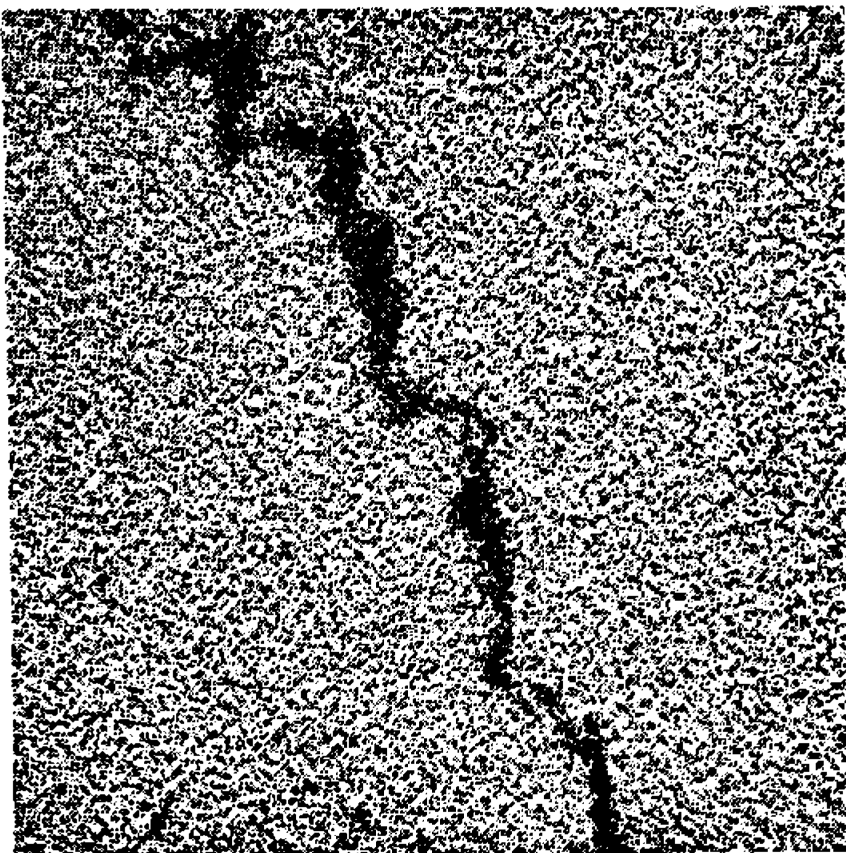

Fer (ou Chrome)

Fig. 3.

du fer pur; de plus, nous avons constaté que le phénomène de corrosion intergranulaire n'intervient pas.

CONCLUSION. — Dans le phénomène de rupture des aciers inoxydables austénitiques en présence de zinc, le nickel joue un rôle particulier, dû à son affinité pour le zinc. La matrice γ est localement transformée en ferrite α, à température constante, par disparition du nickel. La mobilité des atomes lors de cette transformation semble être la cause première de la propagation spectaculaire des fissures. Au contraire, dans le cas de l'acier à 9,5 % de nickel, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, qui exigerait le départ quasi-total du nickel, ne se produit pas dans cet intervalle de température, et la fragilité n'est pas observée. Cela confirme la relation entre la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ et la propagation des fissures.

Nous poursuivons actuellement une étude sur la diffusion du zinc à l'état solide dans ces aciers, dans le but de mettre en évidence une éventuelle transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ dans ce cas. Il est apparu que le nickel joue également un rôle particulier.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) W. RÄDEKER, *Stahl u. Eisen*, 73, 1953, p. 654-658.
(2) A. A. GRIFFITH, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 221, A, 1921, p. 163.
(3) P. BASTIEN et P. AZOU, 24e *Congrès Assoc. Techn. Fond.*, 4 juin 1951.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux, de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude et fractionnement des protéines hydrosolubles et basiques de l'Orge.* Note (*) de M. **Paul Mazeron**, Mme **Jacqueline Krischer**, MM. **Paul Horn** et **Edmond Urion**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Les protéines basiques hydrosolubles de l'orge ont été préparées par adsorption sur colonne de DEAE-cellulose et purifiées sur CM-cellulose, de la façon décrite précédemment [(1), (2)]. Elles représentent 39 % en poids des protéines hydrosolubles de l'orge.

Une étude physicochimique a été entreprise par diffusion de la lumière, par électrophorèse, par ultracentrifugation, afin de déterminer les masses moléculaires moyennes, les coefficients de diffusion, les coefficients de sédimentation et, par suite, la polydispersité. Nous avons enfin étudié le fractionnement de ces protéines sur colonne de « Sephadex » G 100.

1. Électrophorèse. — Il s'agit de microélectrophorèse (appareil microzone de Beckman), sur acétate de cellulose, dans un tampon véronal à pH 8,6, de force ionique 0,07, sous une tension de 270 V, pendant 40 mn. Les révélations ont été faites à l'aide de noir Amido.

Nous avons obtenu huit fractions protéiques. Deux d'entre elles sont quantitativement importantes.

2. Diffusion de lumière. — Les expériences ont été effectuées à l'aide du photogoniodiffusomètre de Wippler et Scheibling (3).

Les agrégats, dont la présence rend les mesures inexploitables, ont été éliminés par des ultrafiltrations successives jusqu'à porosité limite de 1000 Å (1).

L'intensité de la lumière diffusée ne dépend pas de l'angle d'observation. De plus, le rapport de la concentration à l'intensité de la lumière diffusée est indépendant de la concentration. Le second coefficient du viriel est donc nul.

La masse moléculaire obtenue M_w, qui est une masse moyenne en poids, est

$$M_w = 32\,700.$$

3. Sédimentation. — L'appareil utilisé est l'ultracentrifugeuse « Beckman », modèle E. Nous nous sommes servis du système optique de Philipott-Svensonn.

a. Coefficients de sédimentation. — Nous avons obtenu pour la valeur de s, 1,72 S (2), les protéines ayant été dissoutes dans du tampon phosphate 0,01 M à pH 7, à 20°C.

La valeur de s ramenée aux conditions standard est 1,77 S.

D'autre part, il n'a pas été possible, au cours d'expériences de sédimentation différentielle (4), de mettre en évidence une variation de s par rapport à la concentration en protéines, les différences obtenues étant toujours de l'ordre des erreurs expérimentales.

Nous admettrons donc pour le coefficient de sédimentation des protéines basiques de l'orge, ramené aux conditions standard et à concentration initiale nulle en protéines, la valeur de 1,77 S.

b. Coefficient de diffusion. — Il a été mesuré à la vitesse de rotation de 10 589 tr/mn, à 20°C, les protéines étant dissoutes dans du NaCl 0,2 M. Le temps corrigé est de 9 mn, valeur acceptable pour l'utilisation d'une cellule à frontière synthétique à valve. La valeur de D obtenue par la méthode des surfaces est de $9{,}35.10^{-7}$ cm²/s, et de $9{,}34.10^{-7}$ cm²/s par la méthode de Fujita, Van Holde [5]. Elle est indépendante du temps. Les corrections de dilution et de déplacement du pic sont négligeables.

Le coefficient de diffusion ramené aux conditions standard est

$$D_{20} = 9{,}51.10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}.$$

Il n'a pas été extrapolé à concentration initiale nulle en protéines.

c. Masse moléculaire $M_{s,D}$. — Elle est déduite de l'équation bien connue de Svedberg. Nous avons utilisé la valeur de 0,750 pour le volume spécifique partiel des protéines. Dans ces conditions, $M_{s,D} = 18\ 200$.

d. Équilibre de sédimentation. — Nous avons utilisé des hauteurs de colonne de 3 mm environ. Le fond artificiel a été obtenu à l'aide de FC-43 (perfluorotributylamine). Les autres conditions expérimentales sont :

— température : T = 18,1°C;
— vitesse : 11 272 tr/mn;
— temps : environ 24 h.

La méthode de dépouillement est celle de Schachman.

Nous avons constaté que le paramètre $(1/rc)(\partial c/\partial r)$, où r est la distance par rapport à l'axe de rotation d'un point de la courbe gradient et c la concentration en protéine en ce point, variait d'une façon régulière du ménisque au fond de la cellule, de 0,314 à 0,630. Le soluté n'est donc pas isomoléculaire (on l'avait déjà vérifié par électrophorèse).

La masse moléculaire varie de 21 800 au ménisque à 43 800 au fond de la cellule. La masse moyenne en poids M_w est

$$M_w = 30\ 700.$$

Quant à la moyenne M_z, elle vaut 64 100.

Une mesure faite à une autre concentration a donné, pour la masse moléculaire moyenne en poids, la valeur 30 100. M_w ne dépend donc pas de la concentration, ce qui confirme que le deuxième coefficient du viriel est nul, comme l'ont montré les expériences de diffusion de lumière $(B_{\text{diff}} \neq B_{\text{sed}})$.

On remarquera que $M_{s,D}$, M_w, M_z ont des valeurs différentes. En effet, il ne s'agit pas des mêmes moyennes, ce qui montre la polydispersité du produit.

4. Fractionnement sur Sephadex G 100. — La chromatographie s'effectue sur une colonne de 200 g de Sephadex, de diamètre 6,5 cm, de hauteur 90 cm. L'éluant est un tampon formiate d'ammonium 0,01 M à pH 7. On peut chromatographier environ 3 g de produits dissous dans 7 cm de solvant; sept fractions sont alors révélées.

Chaque fraction a été ensuite analysée, afin de connaître sa position dans le diagramme d'électrophorèse; les résultats feront l'objet de Communications ultérieures.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) P. Mazeron, Mme J. Krischer, P. Horn, M. Metche et E. Urion, *E. B. C.*, Stockholm, 1965, p. 70.

(2) P. Mazeron, Mme J. Krischer et P. Horn, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 48, n° 2, 1966.

(3) C. Wippler et G. Scheibling, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 201.

(4) K. Schachman, *Ultracentrifugation in Biochemistry*, Academic Press, New York, 1962.

(5) H. G. Elias, *Méthodes de l'ultracentrifugation analytique Beckman*, Genève (Suisse).

(Laboratoire de Biophysique de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Désactivation de polystyrène anionique par le chlorure de p-nitrobenzyle en vue de l'obtention de polystyrène α, ω-diaminé par réduction des dérivés nitrés correspondants.* Note (*) de MM. **Raymond Koenig** et **Albert Banderet**, présentée par M. Georges Champetier.

En désactivant un polystyrène « vivant » par le chlorure de paranitrobenzyle, on peut faire réagir le Cl à l'exclusion du —NO_2 en choisissant bien le solvant. On accède ainsi aux polymères α, ω-dinitrés et de là aux polymères α, ω-diaminés.

Les polymères anioniques « vivants » (1) permettent d'accéder commodément à des polymères porteurs de certains groupes fonctionnels (A) à chaque extrémité de chaîne ou à l'une d'elles seulement.

Il convient de « désactiver » l'extrémité « vivante » du haut polymère au moyen d'un réactif porteur de deux groupes réactifs (A) et (B) dont l'un (B) doit être beaucoup plus électrophile que l'autre.

Cette méthode ne permet évidemment pas de préparer les polymères porteurs en bout de chaîne de groupes donneurs de protons. En particulier, on ne peut songer à préparer des polymères α, ω-diaminés en utilisant comme désactivateur une amine substituée par un autre groupe fonctionnel quel qu'il soit.

Pour tourner cette difficulté, nous avons essayé certains désactivateurs nitrés et nous avons constaté que, dans un solvant bien choisi, le chlorure de benzyle paranitré réagit quantitativement par son chlore avec l'anion polystyryle. On sait pourtant que les groupes nitro sont capables de réagir avec les organométalliques (2).

Mode opératoire. — On prépare à — 78° dans le tétrahydrofurane (THF) un polystyrène dianion à l'aide du tétramère de l'α-méthylstyrène dissodé. La polymérisation terminée, on soutire une partie du mélange réactionnel, dans laquelle on « désactive » le polymère au méthanol pour obtenir un échantillon de référence. Le reste de la solution est additionné, à — 78°, d'un excès de chlorure de benzyle paranitré dissous dans le THF. Le polymère précipité par le méthanol est purifié par une série de dissolutions/reprécipitations.

Nous avons préparé un autre type de polymère, de façon identique, à cela près que la polymérisation était réalisée à la température ordinaire dans un mélange de toluène et de THF. Un prélèvement a également été effectué avant l'addition du chlorure de *p*-nitobenzyle, qui a fourni l'échantillon de référence correspondant.

En mesurant la viscosité intrinsèque $[\eta]$ des échantillons de référence, on peut obtenir la masse moléculaire $\overline{M}_n$ des polymères même de ceux qui portent les groupes nitro en bout de chaîne, grâce à la formule $[\eta] = 3{,}45.10^{-2}.\overline{M}_n^{0{,}62}$ proposée par Mukherjea et Rempp (3) pour des

polystyrènes anioniques préparés dans les mêmes conditions que les nôtres.

Par ailleurs, nous avons dosé l'azote selon Kjeldahl (catalyseur $CuSO_4 + K_2SO_4 + Se$).

Enfin, selon R. Walter [4], H. Bredereck et H. Schuh [5], il est possible de réduire le groupe nitro en amine par la phénylhydrazine dans le xylène bouillant (24 h). Par reprécipitation au méthanol on recueille un produit quelque peu teinté en jaune.

Sur les produits ainsi réduits on dose à nouveau l'azote selon Kjeldahl.

D'autre part, la comparaison des densités optiques des produits aux longueurs d'onde 2 870 Å (nitro) et 2 980 Å (amino), permet d'évaluer avec une précision de l'ordre de 5 % le taux de réduction réalisé.

L'acylation de ces fonctions amines par le chlorure d'acide butyrique permet également de confirmer leur présence en bout de chaîne, car les amides ainsi obtenues présentent un maximum d'absorption à 2 840 Å.

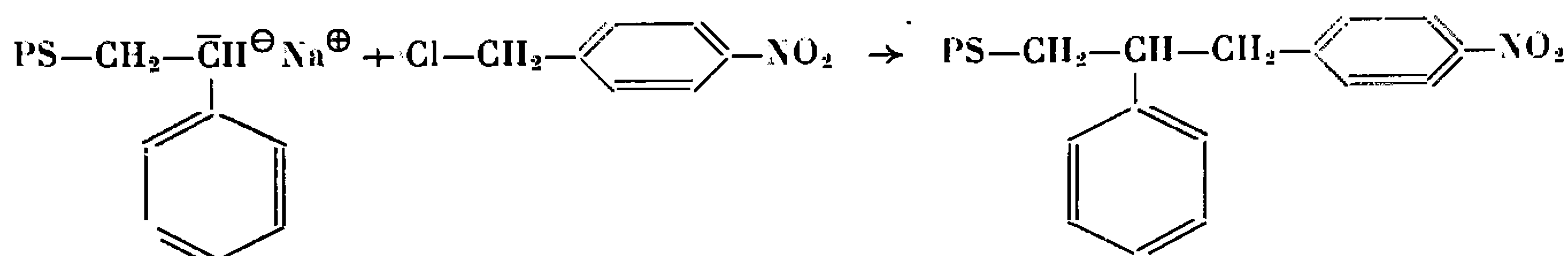
A titre de référence disons que l'amide $CH_3-C_6H_4-NH-CO-C_3H_7$ de constitution similaire présente le même spectre.

L'ensemble de ces déterminations permet de donner le tableau :

Polymère.	Nature du solvant.	$\overline{M}_n$ viscosimétrique (produit de réf.).	Nombre d'atomes d'azote par macromolécule avant réduction.	après réduction.	Taux de réduction minimal (%).
PS I.....	THF	27 000	2,16	2,11	92
PS II....	THF	24 000	2,04	1,96	90
PS III...	THF	15 500	2,20	2,0	95
PS IV....	25 % THF, 75 toluène	4 500	0,10		
PS V.....	15 % THF, 85 toluène	2 600	0,08		
PS VI....	10 % THF, 90 toluène	11 000	0,14		

Ce tableau révèle que le choix judicieux du solvant permet d'orienter la réaction de désactivation de l'anion polystyryle vers le Cl ou vers le NO_2 de la molécule de $ClCH_2-C_6H_4-NO_2$.

En milieu THF, on a ainsi quasi quantitativement :



Il est donc possible de l'orienter quantitativement vers le Cl, ce qui permet d'accéder aux polymères α, ω-dinitrés.

Toutefois, si le passage aux dérivés α, ω-diaminés par réduction est possible, le produit obtenu n'est pas irréprochable, sa couleur restant jaune pâle et le taux de réduction étant d'environ 90 %.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) M. Szwarc, *Nature*, 178, 1956, p. 1168.
(2) Pickard et Kenyon, *Proc. Chem. Soc.*, 23, 1907, p. 153.
(3) N. Mukherjea et P. Rempp, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 94.
(4) R. Walter, *J. Prakt. Chem.*, (2), 53, 1896, p. 433.
(5) H. Bredereck et H. Schuh, *Berliner Berichte*, 81, 1948, p. 215.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire plastique,*
École Supérieure de Chimie,
3, *rue Alfred-Werner, Mulhouse, Haut-Rhin*).

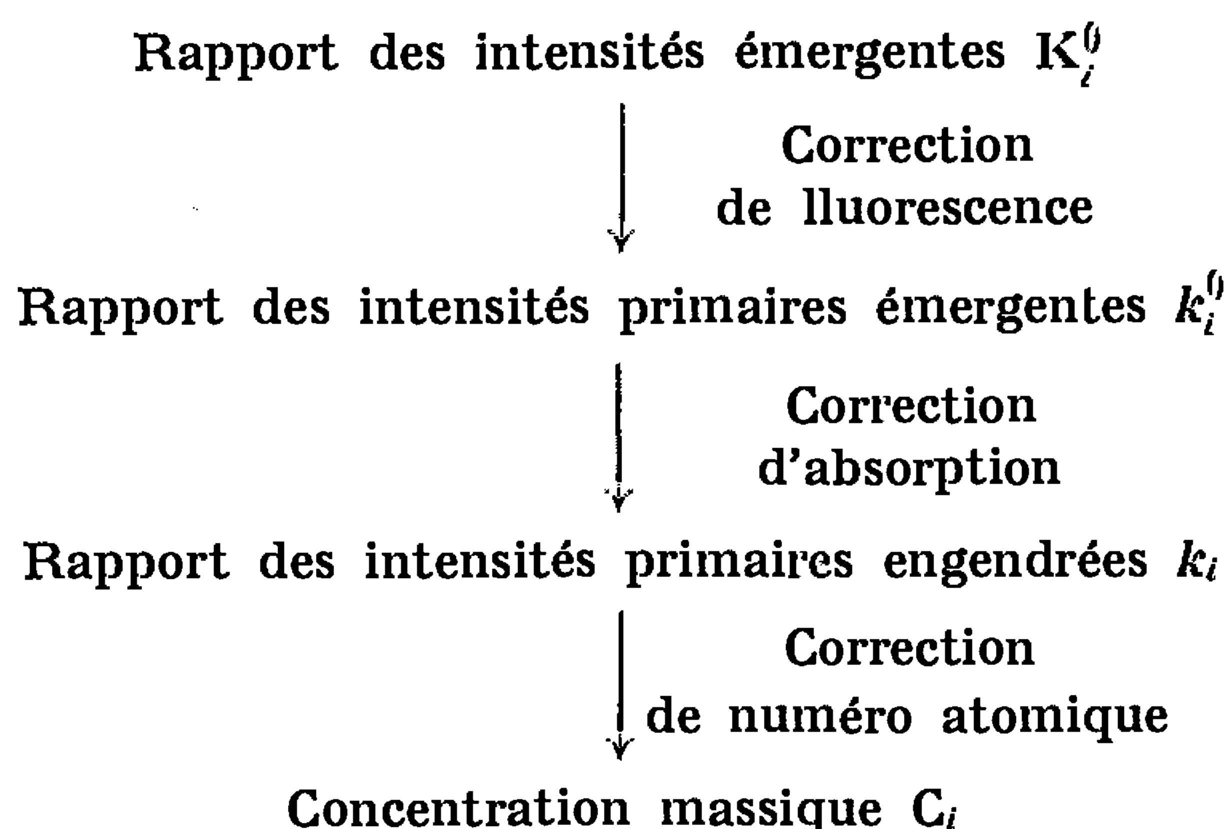
CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique.* Note (*) de MM. CLAUDE ZELLER, JEAN-CLAUDE REITHLER, JOSEPH BOLFA et Mlle FLORENCE LABOUR, présentée par M. Jean Wyart.

Nouvelle forme de calculs de correction d'absorption, de nombre atomique et de fluorescence pour l'analyse chimique à la microsonde électronique. Vérification expérimentale sur deux alliages chrome-fer-nickel et fer-cobalt-nickel de composition connue.

Deux méthodes permettent de mener à bien les diverses corrections à appliquer aux analyses à la microsonde de Castaing. La première nécessite l'établissement de courbes expérimentales, la seconde est basée sur l'emploi d'expressions analytiques qui conduisent à des calculs abordables.

Dans le but d'écrire un programme de calcul sur ordinateur de ces diverses corrections, les auteurs ont été amenés, en partant d'expressions analytiques connues [R. Castaing (1), J. Philibert (2)], à mettre ces calculs sous une forme nouvelle.

La filière de calcul de la concentration massique C_i de l'élément i à partir du rapport mesuré K_i^0 des intensités émergentes de l'alliage et du témoin, peut être schématisée comme suit [J. Philibert (2)] :



Dans toutes les formules analytiques proposées [R. Castaing (1), J. Philibert (2), R. Theisen (3), M. Tong (4), etc.] il est à noter la présence de certains facteurs qui sont fonction de la composition de l'alliage (en particulier les coefficients d'absorption). Il est nécessaire de connaître cette composition pour calculer la ou les corrections. Le calcul s'effectuera donc avec les concentrations mesurées K_i^0 et le résultat obtenu ne sera alors qu'une valeur approchée de la concentration vraie; il faudra ainsi utiliser une méthode d'approximations successives pour résoudre le problème. Malheureusement dans le cas d'échantillons complexes, le jeu

des diverses corrections peut rendre divergent le résultat d'une telle méthode.

C'est pour cette raison que nous nous sommes proposés d'effectuer ces corrections moyennant certaines hypothèses et un certain formalisme de calcul dans lequel les inconnues C_i sont nettement mises en évidence.

1. *Corrections d'absorption et de numéro atomique.* — Le rapport des intensités primaires émergentes k_i^0 est relié à la concentration massique C_i en élément i, par la relation

$$k_i^0 = C_i \frac{E_i}{E_{ii}} \qquad (i = 1, \ldots, n), \tag{1}$$

E étant l'efficacité (5) qui, relativement au rayonnement i, est notée E_i dans le cas de l'échantillon et E_{ii} dans le cas du témoin. E_{ij} sera la propriété de l'élément absorbant j par rapport au rayonnement i.

En remarquant que $-\operatorname{Log} E_{ij}$ a le sens physique d'un coefficient d'absorption nous écrirons

$$\operatorname{Log} E_i = \sum_{j=1}^{n} C_j \operatorname{Log} E_{ij}. \tag{2}$$

Nous en déduirons la nouvelle expression de la relation (1) :

$$k_i^0 = C_i \exp\left(\sum_{j=1}^{n} C_j \operatorname{Log} \frac{E_{ij}}{E_{ii}}\right). \tag{3}$$

Ce calcul résout simultanément le problème de la correction d'absorption et celui de la correction de numéro atomique.

2. *Correction de fluorescence excitée par une raie caractéristique.* — Dans le cas où il est nécessaire de calculer la correction de fluorescence, le rapport des intensités émergentes K_i^0 est relié au rapport des intensités primaires émergentes k_i^0 par la relation :

$$K_i^0 = k_i^0 (1 + F_i), \tag{4}$$

F_i étant le renforcement relatif de la raie analysée i, par la fluorescence excitée par les raies K de tous les éléments présents dans l'échantillon.

La variation relative de la propriété $(1 + F_i)$ étant proportionnelle à la variation absolue de la concentration, nous écrirons

$$\operatorname{Log}(1 + F_i) = \sum_{j=1}^{n} C_j \operatorname{Log}\left(1 + \frac{1}{2} F_{ij}\right), \tag{5}$$

en désignant par F_{ij} le rapport de l'intensité émergente secondaire de l'élément i due à la fluorescence excitée par les raies K de l'élément j,

à l'intensité primaire émergente de la raie analysée, dans le cas où l'alliage est infiniment dilué en élément i. Le terme $1/2\ F_{ij}$ s'introduit par suite d'approximations justifiées, nécessaires à la simplification des calculs.

La relation (4) s'écrira donc

$$K_i^0 = k_i^0 \exp\left[\sum_{j=1}^{n} C_j \operatorname{Log}\left(1+\frac{1}{2}F_{ij}\right)\right]. \tag{6}$$

La relation entre le rapport des intensités émergentes K_i^0 et des concentrations massiques C_i se déduit de la combinaison des relations (3) et (6) :

$$K_i^0 = C_i \exp\left[\sum_{j=1}^{n} C_j \operatorname{Log}\left(1+\frac{1}{2}F_{ij}\right)\frac{E_{ij}}{E_{ii}}\right]. \tag{7}$$

La relation (7) constitue un système de n équations des n inconnues C_i et permet un calcul efficace des corrections proposées.

Ce formalisme met nettement en évidence les inconnues du problème ainsi que les diverses corrections effectuées. Il est en outre possible d'introduire dans ce calcul d'autres corrections, telles que la correction de fluorescence excitée par le fond continu, ou de séparer les corrections d'absorption et de numéro atomique. Dans le cas de l'utilisation de témoins complexes, il suffit de modifier certains coefficients de ce formalisme.

Dans le but de vérifier expérimentalement ces calculs de correction nous les avons appliqués à l'analyse de deux alliages.

Le premier, donné dans la publication de Philibert ([2]) était constitué par 25 % de chrome, 50 % de fer et 25 % de nickel. L'analyse effectuée à 30 kV donnait comme rapports des intensités émergentes les valeurs suivantes : $K_{Cr}^0 = 27{,}15\ \%$, $K_{Fe}^0 = 43{,}75\ \%$ et $K_{Ni}^0 = 17{,}05\ \%$. Nous avons appliqué nos calculs, en prenant pour E_{ij} l'expression analytique de Philibert ([2]) et pour F_{ij} celle de Castaing ([1]). Nous obtenons comme concentrations massiques vraies :

$$C_{Cr} = 25{,}4\ \%, \qquad C_{Fe} = 49{,}3\ \% \qquad C_{Ni} = 24{,}8\ \%.$$

Le deuxième alliage, analysé par les auteurs, était constitué de 54 % de fer, de 18 % de cobalt et de 28 % de nickel. L'analyse effectuée à 24 kV donnait comme rapport des intensités émergentes les valeurs suivantes : $K_{Fe} = 55{,}1\ \%$, $K_{Co} = 17{,}8\ \%$ et $K_{Ni} = 23{,}1\ \%$.

Les valeurs des concentrations massiques vraies calculées par la même méthode que ci-dessus, sont dans ce cas :

$$C_{Fe} = 52{,}9\ \%, \qquad C_{Co} = 17{,}8\ \%, \qquad C_{Ni} = 28{,}1\ \%.$$

Les calculs complets ainsi que le programme de calcul sur ordinateur de toutes ces corrections feront l'objet d'une publication détaillée.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

([1]) R. CASTAING, *Thèse*, Paris, 1951 (*Publ. O.N.E.R.A.*, n° 55).

([2]) J. PHILIBERT, *Métaux, Corrosions, Industries*, 40, 1964, n° 465, p. 157-176, n° 466, p. 216-240 et n° 469, p. 325-342.

([3]) R. THEISEN, *Quantitative Electron Microprobe Analysis*, 1965.

([4]) M. TONG, Communication personnelle.

([5]) La fonction E introduite ici est identique à la fonction F(χ) habituellement employée.

(*Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie,*
Faculté des Sciences,
94, *avenue de Lattre-de-Tassigny, Nancy, Meurthe-et-Moselle*
et *Institut de Calcul automatique, Faculté des Sciences,*
42, *avenue de la Libération, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la stabilité de l'apatite d'oxyde de fer à haute température dans l'air.* Note (*) de M. **Paul Riboud**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il existe dans le système CaO-P_2O_5-oxyde de fer une phase qui possède la structure des apatites. On étudie sa composition et sa stabilité à haute température dans l'air. On montre qu'elle ne présente pas, dans ce système, de domaine de solution solide.

Trömel et coll. ([1]) ont montré récemment l'existence d'une phase possédant la structure des apatites dans le système CaO-P_2O_5-oxyde de fer. Ces auteurs n'avaient cependant pas réussi à la préparer pure et pensaient que cette phase existe dans un assez grand domaine de solutions solides. Nous avons déterminé la composition de cette phase et étudié sa stabilité à haute température dans l'air.

Méthode expérimentale. — Les produits utilisés pour la synthèse sont : la chaux desséchée à 1300°C, l'hématite desséchée à 1000°C et le pyrophosphate de calcium ($Ca_2P_2O_7$) préparé par décomposition du phosphate dicalcique à 1000°C. Tous ces produits sont de qualité « pour analyses ». 5 g de mélange de composition convenable sont homogénéisés sous alcool absolu, en mortier d'agate. Le produit est porté à 1300°C pendant 48 h; il est ensuite à nouveau finement broyé et homogénéisé.

Afin d'obtenir des échantillons compacts, les poudres ainsi préparées sont soit pastillées par pression à froid, soit fondues vers 1650°C dans une petite capsule de platine, puis refroidies rapidement par chute dans du mercure.

Pour déterminer les phases stables à haute température, on utilise la méthode de la trempe. Des échantillons de 100 mg sont maintenus à la température étudiée ($\pm$ 2°C), puis trempés par chute dans un liquide (huile, eau ou mercure). On vérifie qu'on obtient toujours les mêmes phases, dans les mêmes proportions, que l'échantillon ait été chauffé directement à la température étudiée ou qu'il ait été, au préalable, porté à une température supérieure, puis refroidi. On s'assure également que l'échantillon n'évolue plus lorsqu'on double la durée de l'expérience. Il faut souvent attendre plus de 50 h pour des réactions en phases solides, même à des températures de l'ordre de 1400°C.

Dans certains cas, pour vérifier la stabilité des phases présentes en absence d'humidité, l'échantillon est desséché à 1650°C et ensuite scellé dans sa capsule de platine.

La température est mesurée au moyen de couples thermoélectriques platine/platine-rhodié, étalonnés au moyen des points de fusion de la diopside (1391,5°C) et du palladium (1552°C).

Les phases sont identifiées par diffraction des rayons X. Pour détecter de faibles quantités d'une phase dans une autre, l'examen microscopique en lumière réfléchie se révèle beaucoup plus sensible. Nous pouvons déceler des inclusions représentant moins de 1 % de l'échantillon. Les phosphates tétracalcique et tricalcique se distinguent facilement des apatites par leurs figures de corrosion sur section polie, après attaque superficielle par le citrate d'ammonium et l'acide citrique dilués.

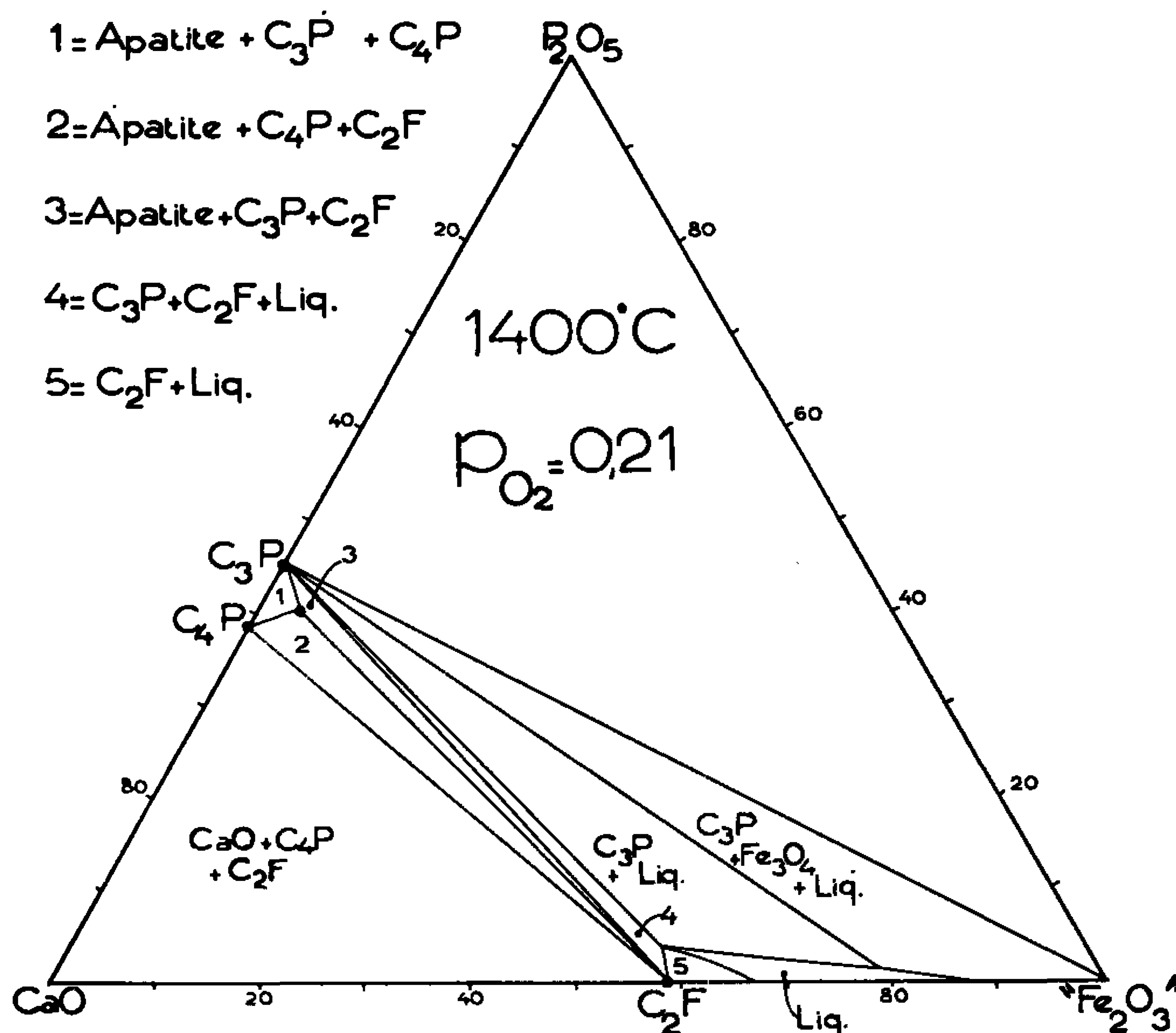


Fig. 1. — Relations de phases dans une partie du système CaO-P_2O_5-oxyde de fer dans l'air. Les compositions sont exprimées en pourcentages pondéraux. « Fe_2O_3 » représente le fer total, calculé en Fe_2O_3.


$C_3P = 3\,CaO.P_2O_5$, $C_4P = 4\,CaO.P_2O_5$, $C_2F = 2\,CaO.Fe_2O_3$.

Résultats. — Nous avons réussi à isoler un composé stable anhydre dans le système pseudo-ternaire CaO-P_2O_5-oxyde de fer. Sa composition pondérale est la suivante :

CaO.	P_2O_5.	FeO.	Fe_2O_3.
55,5	40,5	0,1	3,9

(l'incertitude due à l'analyse par voie chimique du phosphate servant à la synthèse est de ± 0,4 %). Ce composé a un diagramme de diffraction de rayons X très proche de ceux de l'hydroxyapatite et de la fluorapatite déterminés par Wallaeys [2], aussi bien du point de vue de la position que de l'intensité des raies. Il est désigné depuis son identification dans les laitiers par Trömel sous le nom d'apatite d'oxyde de fer.

Nous présentons, sur la figure 1, les relations de phases dans le système $CaO-P_2O_5$-oxyde de fer, à 1400°C dans l'air. L'étroitesse des triangles de composition explique les difficultés de synthèse du produit pur. En effet, le pourcentage de CaO ne varie que d'environ 8 % dans la largeur des domaines d'existence de l'apatite. Par conséquent, si l'on veut obtenir moins de 5 % de phases autres que l'apatite, la composition de l'échantillon ne doit pas différer de celle du produit pur de plus de 0,2 %. Le seul

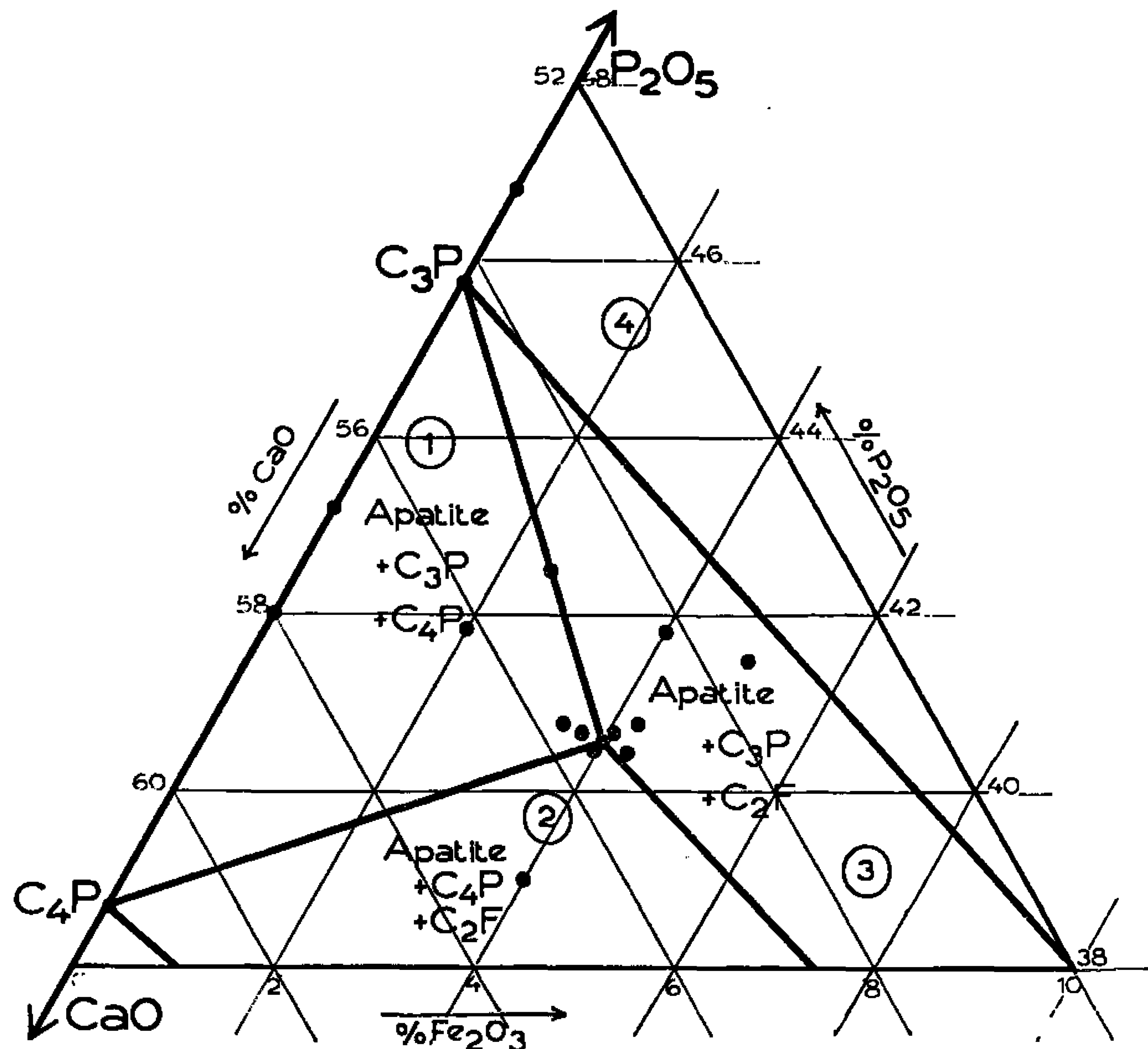


Fig. 2. — Agrandissement d'une partie du diagramme de la figure 1. Les points représentent les compositions étudiées pour déterminer la composition de l'apatite d'oxyde de fer.

moyen d'obtenir la composition convenable est de procéder par encadrements successifs.

Nous avons représenté, sur la figure 2, les compositions utilisées pour isoler à 1400°C dans l'air, l'apatite d'oxyde de fer. Nous avons ainsi pu établir que dans ce système ternaire, cette phase ne présente pas de domaine de solution solide. Cette phase se décompose à 1435°C (± 7°C) en donnant du phosphate tricalcique $3CaO.P_2O_5$, du phosphate tétracalcique $4CaO.P_2O_5$ et un liquide contenant essentiellement de la chaux et de l'oxyde de fer.

Cette apatite peut absorber de l'eau à température inférieure à 1300°C. Par contre, au-dessus de 1400°C elle n'en absorbe plus et la pression parti lle de H_2O n'a plus d'influence sur les relations de phases. Ces

phénomènes d'absorption d'eau et les relations entre cette phase et l'hydroxyapatite seront exposés ultérieurement.

Comme toutes les apatites, l'apatite d'oxyde de fer cristallise dans le système hexagonal. Par diffraction des rayons X nous avons obtenu comme paramètres : $a = 9{,}39$ Å et $c = 6{,}90$ Å ($\pm$ 0,01 Å). Les cristaux sont colorés en brun. En lame très mince, ils sont transparents mais très légèrement colorés. Ils sont uniaxes positifs. Les indices de réfraction ont pour valeur $n_e = 1{,}668 \pm 0{,}003$ et $n_0 = 1{,}660 \pm 0{,}003$. En lumière polarisée, ces cristaux présentent une couleur bleue de polarisation anormale.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) G. Trömel, E. Görl et H. W. Fritze, *Archiv für Eisenhutt.*, 36, 1965, p. 327.
(2) R. Wallaeys, *Ann. Chim.*, 12e série, 7, 1952, p. 808-848.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les tellurures* L_2Te_5 *des éléments des terres rares.* Note (*) de Mme **Marie-Paule Pardo** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les tellurures L_2Te_5 existent du lanthane à l'holmium, et avec l'yttrium. Ils sont isotypes du tellurure Nd_2Te_5 décrit par Steinfink. Ils ne sont stables que dans une étendue limitée de température. A basse température, ils se dismutent en LTe_3 et LTe_2 (ou L_2Te_3 pour Ho et Y). A haute température, ils subissent une transformation péritectique avec formation de tellure et de LTe_2 (ou de L_2Te_3 pour Ho et Y). On donne les températures de transformation et les paramètres cristallins de ces composés.

Les systèmes formés entre les éléments des terres rares et le tellure sont particulièrement riches en phases. Nous avons précédemment décrit les phases L_2Te_3-L_3Te_4, cubiques type Th_3P_4 [1], L_2Te_3 orthorhombiques type U_2S_3 [2] ou type Sc_2S_3 [3], LTe_2 quadratiques type As_2Fe [4] et LTe_3 quadratiques [5]. Dans cette Note nous décrirons les composés L_2Te_5 existant dans cette famille.

L'existence d'un composé de formule générale L_2Te_5 a été signalée pour la première fois par Lin, Steinfink et Weiss [6] dans le système néodyme-tellure. Dans le système lanthane-tellure Jarembash et coll. [8] signalent un composé La_2Te_5 que Ramsey, Steinfink et Weiss [7] n'ont pas observé.

L'étude structurale du composé Nd_2Te_5 a été amorcée par Steinfink et coll. [6] sur une lamelle monocristalline. La maille orthorhombique pseudo-quadratique est extrêmement haute :

$$a = b = 4{,}380\ \text{Å}, \qquad c = 44{,}0\ \text{Å}.$$

Cette étude n'a pas été poursuivie par suite de difficultés liées à des défauts dans l'empilement des couches d'atomes le long de l'axe *c*.

Le composé La_2Te_5 obtenu par Jarembash et coll. [8] présente un diagramme de rayons X très différent de celui du Nd_2Te_5. Il est décrit dans une maille quadratique analogue à celle de $LaTe_3$, avec

$$a = b = 4{,}397\ \text{Å}, \qquad c = 25{,}92\ \text{Å}.$$

Dans une Note [5] que nous avons précédemment consacrée aux composés LTe_3, nous avons signalé l'existence d'une nouvelle phase, de composition comprise entre LTe_2 et LTe_3, que nous avons désignée par N. Depuis, par examen des diagrammes d'analyse thermique, nous avons attribué la composition L_2Te_5 à cette phase. Nous avons observé l'existence de ces composés pour tous les éléments des terres rares, du lanthane à l'holmium inclus et pour l'yttrium. Nous n'avons pas d'information en ce qui concerne le terbium et l'europium. Tous ces composés possèdent le même diagramme de rayons X, analogue à celui de Nd_2Te_5 publié par

Steinfink et coll. [6]. Nous n'avons encore jamais pu retrouver le diagramme décrit par Jarembash et coll. [8], quelles qu'aient été les conditions opératoires utilisées.

Les composés L_2Te_5 sont obtenus sous forme de poudres brun foncé, dans lesquelles on observe parfois la présence de cristaux lamellaires dorés. Les diagrammes de rayons X ont été interprétés suivant les données de Steinfink et coll. [6]. Leurs paramètres sont décrits dans le tableau I. Dans le cas de l'yttrium et de l'holmium nous n'avons obtenu que des mélanges de L_2Te_5 et d'autres phases et nous n'avons pas pu calculer les paramètres des composés Y_2Te_5 et Ho_2Te_5.

TABLEAU I.

Paramètres cristallins et masses spécifiques calculées et mesurées des L_2Te_5.

	a (Å) ± 0,010.	c (Å) ± 0,1.	$\frac{c}{a}$ (± 0,03).	d (g/cm³).	
La_2Te_5	4,465	44,7	10,01	6,83	–
Ce_2Te_5	4,444	44,5	10,01	6,94	–
Pr_2Te_5	4,426	44,3	10,01	7,04	6,97
Nd_2Te_5	4,409	44,1	10,00	7,18	–
Sm_2Te_5	4,362	43,8	10,04	7,48	7,35
Gd_2Te_5	4,336	43,6	10,06	7,72	–
Tb_2Te_5	–	–	–	–	–
Dy_2Te_5	4,299	43,3	10,07	8,00	–
Ho_2Te_5	–	–	–	–	–

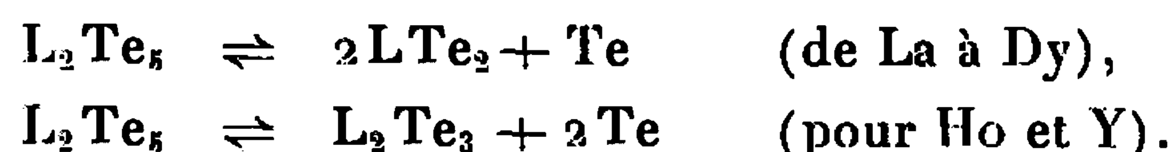
On observe, comme pour les LTe_2 et les LTe_3, qui ont des structures voisines, une augmentation du rapport c/a en avançant dans la série. Cependant, cette évolution ne semble se manifester qu'à partir du samarium, et pourrait être liée à l'apparition de non-stœchiométrie, analogue à celle observée pour la phase LTe_2.

TABLEAU II.

Températures limites supérieures et inférieures des domaines de stabilité des composés L_2Te_5.
On donne T_1 à ± 5° et T_2 à ± 50°.

	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.	Tb.	Dy.	Ho.	Y.
T_1...	811	870	890	903	880	886	870	854	795	788
T_2...	650	600	600	450	–	550	–	650	>700	>700

Ces composés sont préparés par union directe des éléments à une température comprise entre deux températures limites T_1 et T_2 indiquées dans le tableau II. La température supérieure T_1 correspond à la décomposition péritectique de la phase L_2Te_5, suivant les réactions



$$L_2Te_5 \rightleftharpoons 2LTe_2 + Te \quad \text{(de La à Dy)},$$
$$L_2Te_5 \rightleftharpoons L_2Te_3 + 2Te \quad \text{(pour Ho et Y)}.$$

Ces températures sont déterminées par analyse thermique différentielle sur les courbes des températures croissantes, à ± 5°C. Au refroidissement,

la recombinaison se manifeste à des températures légèrement inférieures aux précédentes.

Ces composés ne sont pas stables au voisinage de la température ordinaire, contrairement à ce qui est indiqué par Steinfink et coll. (7) et Jarembash et coll. (8). Par chauffage prolongé à basse température, ils se dismutent suivant la réaction



$$L_2Te_5 \rightleftharpoons LTe_2 + LTe_3.$$

Nous indiquons dans le tableau II les températures T_2 au-dessous desquelles ils cessent d'être stables. La détermination de ces températures ne peut être faite par analyse thermique différentielle car les réactions sont très lentes et exigent plusieurs jours de chauffage pour se manifester. Dans ces conditions, on ne peut préciser la température de transformation à mieux de 50°C.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) M. P. Pardo, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1793.
(2) J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard et M. P. Pardo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 326.
(3) J. Flahaut, P. Laruelle, M. P. Pardo et M. Guittard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1399.
(4) M. P. Pardo, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 953.
(5) M. P. Pardo, O. Gorochov, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1666.
(6) W. Lin, H. Steinfink et E. J. Weiss, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 877.
(7) T. H. Ramsey, H. Steinfink et E. J. Weiss, *Rare Earih Research*, II, Gordon and Breach, New-York, 1963, p. 303.
(8) A. A. Eliseev, E. I. Jarembash, V. G. Kuznecov, L. I. Antonova et Z. P. Stojancova, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. neorg. Mater.*, 1, 1965, p. 1027.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille de composés orthorhombiques du type* MnY_2S_4. Note (*) de Mme **Madeleine Patrie** et M. **Raymond Chevalier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Conditions de préparation des composés ML_2S_4 (M = Mg, Mn, Cr″ ou Fe″; L = lanthanide ou Y). Étude cristallographique de la famille de composés orthorhombiques type MnY_2S_4 comprenant MgL_2S_4 (L = Tb à Tm et Y), MnL_2S_4 (L = Tb à Tm et Y). CrL_2S_4 (L = Ho à Yb et Y) et FeL_2S_4 (L = Ho à Yb).

Nous avons observé l'existence de composés de formule ML_2S_4 résultant de la combinaison de sulfures L_2S_3 des terres rares et de sulfures MS des métaux : Mg, Mn, Fe, Cr. Ces composés n'existent que pour certains des éléments des terres rares et se divisent en quatre types cristallins dont la répartition est donnée dans le tableau I. La présente Note est consacrée à la description de la famille de composés isotypes orthorhombiques désignés par A. Nous avons précédemment décrit les composés de type spinelle normal, désignés par C [1].

Dans le tableau I, on remarque l'absence de composés définis dans la majorité des systèmes formés par les sulfures des lanthanides légers. Cela n'exclut pas, dans le cas des systèmes L_2S_3-MgS et L_2S_3-MnS, l'existence de domaines d'homogénéité de type Th_3P_4, localisés au voisinage des sulfures L_2S_3 [2]. De tels domaines n'existent plus dans les systèmes correspondants L_2S_3-CrS et L_2S_3-FeS.

Tableau I. — *Types cristallins des composés* ML_2S_4.

A : orthorhombique type MnY_2S_4;
C : cubique-spinelle normal;
E et N : structures inconnues;
O : pas de composé défini.

	La.	Ce.	... Gd.	Tb.	Dy.	(Y).	Ho.	Er.	Tm.	Yb.	Lu.	(Sc).
Mg....	O	O	... O	A	A	A	A	A	A / C	C	C	C
Mn....	E	O	... O	A	A	A	A	A	A / C	C	C	C
Fe....	E	E	... O	O	O	?	A	A	A	A / C	C	C
Cr....	E	O	... O	O	O	A	A	A	A	A	N	O

Les composés $MgTm_2S_4$, $MnTm_2S_4$ et $FeYb_2S_4$, qui se trouvent à la frontière des deux types structuraux A orthorhombique et C spinelle, existent sous ces deux formes. La forme orthorhombique, stable à basse température, se transforme réversiblement, vers 1100°C, en la forme spinelle. La transformation est très lente, ce qui ne permet pas de préciser les températures de transition.

Les composés MgL_2S_4 et MnL_2S_4 (avec L = Tb à Er) ne possèdent que la forme orthorhombique. C'est, en effet, la seule phase que nous ayons observée dans des essais faits à des températures comprises entre 800°C et le point de fusion.

Par ailleurs, nous avons vérifié qu'il n'existe pas d'autre forme que le spinelle pour les composés MYb_2S_4 (M = Mn et Mg) et MLu_2S_4 (M = Mn, Mg et Fe), à l'aide de chauffages prolongés à basse température (11 jours à 600°C).

Les composés ML_2S_4 sont obtenus à partir des mélanges des sulfures L_2S_3 et MS en proportions stœchiométriques. Dans le cas des dérivés du magnésium et du manganèse, ces mélanges sont comprimés et chauffés en ampoules de silice scellées. On opère d'une façon générale à 1100°C pendant 12 h, sauf en ce qui concerne les sulfures dimorphes $MgTm_2S_4$ et $MnTm_2S_4$. Avec ces derniers, malgré des chauffages prolongés à températures constantes comprises entre 800 et 1000°C, nous n'avons jamais pu obtenir des produits suffisamment cristallisés pour permettre une interprétation correcte des diagrammes.

Dans le cas des dérivés du chrome, nous n'avons obtenu des préparations satisfaisantes qu'à plus haute température. Des études antérieures (3) portant sur le système Y_2S_3-CrS, nous avaient montré que le composé CrY_2S_4 n'est stable qu'au-dessus de 1230°C environ et qu'il se décompose au-dessous de cette température en un mélange de CrS et de CrY_4S_7. Dans ces conditions, nous avons préparé les composés CrL_2S_4 en chauffant le mélange des sulfures CrS et L_2S_3 à 1450°C dans le vide. Cependant, cette méthode n'est pas applicable à $CrYb_2S_4$ qui ne peut être obtenu qu'en ampoule scellée vers 1200°C, les conditions précédentes conduisant à la dissociation du produit, avec formation, en particulier, de YbS.

Dans le cas des systèmes FeS-L_2S_3, la préparation des composés FeL_2S_4 s'est avérée difficile, bien que nous ayons essayé diverses méthodes. Il est probable que ces phases ne sont stables que dans un domaine restreint de températures et que, de plus, ce domaine se rétrécit en allant du thulium à l'erbium et à l'yttrium. Dans l'ignorance des diagrammes d'équilibre, nous n'avons obtenu que des mélanges de phases, où nous avons caractérisé FeL_4S_7 monoclinique (4) et FeL_2S_4 orthorhombique du type A, en proportions variables suivant les conditions opératoires. Le composé $FeYb_2S_4$ orthorhombique a, par contre, été préparé en chauffant plusieurs jours à 1000°C la forme spinelle préparée à plus haute température.

La structure du composé MnY_2S_4 a été établie à l'aide d'un monocristal et sera décrite prochainement. Le réseau orthorhombique, de groupe spatial B *bmn* (C *mcm*, n° 63), a pour paramètres : $a = 12{,}62$, $b = 12{,}75$ et $c = 3{,}78$ Å. La maille contient quatre molécules. Le diagramme de poudre de ce composé, caractéristique de cette famille, est reproduit dans le tableau II.

TABLEAU II.

Lecture d'un diffractogramme de MnY_2S_4.

Intensités.	d (Å).	Indices.	Intensités.	d (Å).	Indices.
5.....	6,4	020	20......	2,360	250–331
5.....	5,6	210	10......	2,246	440
5.....	4,51	220	30......	2,124	060
20.....	3,64	101	5......	2,102	501
100.....	3,550	230	50......	2,085	151–511
10.....	3,373	111	30......	1,993	620–450
20.....	3,184	040	80......	1,888	002–351–630–531
30.....	3,154	400	10......	1,821	161
50.....	2,845	240	20......	1,763	460–270
10.....	2,812	301	20......	1,665	232
80.....	2,748	311	10......	1,622	042–402–551
70.....	2,570	321	20......	1,576	800
10.....	2,391	141			

Les paramètres de tous ces composés sont rassemblés dans le tableau III. Ils sont donnés relativement les uns aux autres à ± 0,01 Å. Pour les dérivés du magnésium, ceux du manganèse et $FeYb_2S_4$, le rapport b/a est sensiblement égal à 1,010. Pour les dérivés du chrome, les paramètres a et b ont des valeurs égales aux erreurs de mesure près ([3]). Ce comportement particulier des dérivés du chrome pourrait provenir d'une différence structurale. Cependant, l'identité complète des diagrammes de Debye et Scherrer de tous ces composés nous fait, pour le moment, rejeter cette hypothèse, en attendant les résultats d'une étude sur monocristal.

TABLEAU III.

Valeurs des paramètres des composés ML_2S_4 *du type orthorhombique* MnY_2S_4.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	d.
MnY_2S_4............	12,62	12,75	3,78	3,94
$MnTb_2S_4$...........	12,63	12,76	3,78	5,47
$MnDy_2S_4$..........	12,61	12,72	3,77	5,58
$MnHo_2S_4$..........	12,54	12,66	3,76	5,71
$MnEr_2S_4$...........	12,52	12,63	3,75	5,80
MgY_2S_4............	12,60	12,73	3,77	3,63
$MgTb_2S_4$...........	12,62	12,74	3,78	5,15
$MgDy_2S_4$...........	12,59	12,70	3,77	5,26
$MgHo_2S_4$...........	12,54	12,66	3,76	5,37
$MgEr_2S_4$...........	12,51	12,63	3,74	5,47
$FeYb_2S_4$...........	12,38	12,49	3,70	–
CrY_2S_4............	12,53	12,53	3,77	3,66
$CrHo_2S_4$...........	12,51	12,51	3,76	5,40
$CrEr_2S_4$...........	12,46	12,46	3,74	5,52
$CrTm_2S_4$...........	12,44	12,44	3,73	5,59
$CrYb_2S_4$...........	12,41	12,41	3,72	5,73

Pour un même élément des terres rares, les grandeurs des volumes moléculaires des composés ML_2S_4, bien que très voisines les unes des

autres, vont croissant dans l'ordre Fe, Cr, Mg, Mn. La position du magnésium dans cette série n'est pas en accord avec les dimensions conventionnelles des ions M^{2+} ni avec celles des rayons covalents, mais paraît se situer de façon intermédiaire.

(*) Séance du 17 octobre 1966.
(1) M. Patrie, J. Flahaut et L. Domange, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2585.
(2) J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2048.
(3) J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 157.
(4) C. Adolphe et M. Lepeltier (à paraître).

(Laboratoire de Chimie minérale,
Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de monocristaux de disiliciure de titane*. Note (*) de M. **Jacques Beaudouin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les difficultés de la préparation de monocristaux de disiliciure de titane sont liées à la température de fusion élevée du composé et à son instabilité à l'état fondu. Par application de forts gradients thermiques sur le front de cristallisation, on obtient une phase homogène ayant les propriétés cristallines du siliciure. La dilatabilité thermique et la résistivité électrique sont plus faibles que pour les échantillons frittés.

La connaissance des propriétés physiques du disiliciure de titane est fondée sur les mesures établies à partir d'un matériau fritté relativement impur. La préparation de monocristaux de ce composé appartenant au système orthorhombique représente ainsi un progrès dans la qualité des échantillons destinés aux essais par l'homogénéisation chimique et physique et la purification du produit qu'on doit en attendre.

1. Comportement du disiliciure de titane au cours de la cristallisation. — Les difficultés de préparation des monocristaux résultent de plusieurs propriétés du composé à haute température :

— instabilité chimique par perte de silicium à l'état fondu à 1540°C;
— fragilité extrême du matériau;
— tendance à former une structure mosaïque;
— pouvoir corrosif sur la plupart des réfractaires.

L'instabilité chimique a deux conséquences importantes qui évoluent en fonction de la proportion de silicium évaporé : formation d'une phase non stœchiométrique capable de cristalliser dans cet état, puis d'un eutectique entre $TiSi_2$ et TiSi fusible à 1490°C. En pratique, la solidification peut aboutir à un mélange de ces deux phases sous l'effet du phénomène de surfusion constitutionnelle [1]. Le premier objectif est d'obtenir un cristal homogène en empêchant que ce phénomène ait lieu.

La fragilité du matériau peut être observée mécaniquement à la température ordinaire mais aussi sur les lingot refroidis après fusion qui présentent toujours des fissures. Cette grande sensibilité aux contraintes thermiques rend délicate la préparation d'échantillons à texture homogène.

L'ordre cristallin à grande distance est facilement perturbé par le développement de structure mosaïque. Ce phénomène, pour des corps très purs, est lié directement à la vitesse de solidification [2] et se manifeste pour des croissances trop rapides des cristaux.

Enfin le disiliciure de titane réagit avec la plupart des composés réfractaires. Deux oxydes sont cependant aptes à la fabrication de creusets de fusion : la thorine et la silice vitreuse. Le premier possède les inconvénients graves de contenir des impuretés et d'être perméable au silicium fondu.

La silice est attaquée, mais les produits de la réaction sont volatils et ne polluent pas le bain : on peut donc envisager son emploi favorablement.

2. Données expérimentales. — On a utilisé la méthode de Czochralski par extraction d'un bâtonnet sous argon à partir du disiliciure fondu dans un creuset de silice. Ce procédé est choisi pour sa grande souplesse dans l'application des vitesses d'extraction et des gradients thermiques sur le front de cristallisation. En revanche, l'adaptation d'un dispositif destiné à permettre l'utilisation de la silice comme creuset nuit à la répartition régulière des températures dans l'enceinte de tirage. Une amélioration sensible de la qualité des cristaux est obtenue par fusion de zone verticale sans creuset.

3. Résultats. — Dans le but de mesurer quelques propriétés physiques du disiliciure de titane, les travaux relatés ont été orientés vers l'obtention de monocristaux physiquement homogènes et chimiquement bien définis.

a. La composition chimique a été maintenue dans le domaine compatible avec l'existence d'une phase conservant la symétrie cristalline du disiliciure. Par la méthode utilisée, il est possible d'obtenir la composition $TiSi_{1,93}$, tandis qu'au voisinage de l'eutectique de composition $TiSi_{\sim 1,77}$, on obtient encore à l'état monocristallin $TiSi_{1,8}$. La concentration en impuretés est de l'ordre de 50.10^{-6} : par activation neutronique on décèle : tantale, tungstène et manganèse.

b. La cristallisation est effectuée sous forts gradients thermiques pour éviter la surfusion constitutionnelle et obtenir une phase monocristalline homogène. La croissance s'effectue bien dans la direction (001).

c. Le développement d'une structure mosaïque est évité par l'abaissement à 1 cm/h de la vitesse de cristallisation, l'opération étant effectuée par fusion de zone sur un barreau d'environ 1 cm de diamètre.

d. L'application de la fusion de zone verticale, exécutée avec soin, permet de préparer des échantillons non fissurés. Cependant la valeur mesurée de la densité des cristaux atteint seulement 97 % de la densité théorique pour un cristal de composition $TiSi_{1,93}$, fait qui suggère l'existence d'un grand nombre de défauts lacunaires. Le matériau pourrait ainsi constituer un modèle pour connaître la concentration lacunaire en équilibre thermodynamique à haute température.

e. Des mesures de susceptibilité magnétique, de résistivité électrique et de dilatation thermique ont été effectuées.

Le coefficient de susceptibilité magnétique est obtenu sur un petit monocristal de formule $TiSi_{1,8}$ selon les trois axes principaux. A 24°C et à l'aide d'un champ maximal de 18 000 Gs, on a trouvé, en u. é. m. C. G. S. $\times 10^6$:

$$\chi_{\parallel a} = 1,198 \pm 0,015; \qquad \chi_{\parallel b} = 1,331 \pm 0,012; \qquad \chi_{\parallel c} = 1,283 \pm 0,015.$$

La valeur moyenne $(\chi_a + \chi_b + \chi_c)/3 = 1{,}270$ est en accord avec les publications antérieures. En revanche, les coefficients de dilatation linéaire et de résistivité sont inférieurs aux valeurs publiées. On trouve

$\alpha \simeq 1.10^{-7}\ {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$ par diffraction des rayons X entre 15 et 900°C,

$\alpha = 1{,}327.10^{-7}\ {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$ par dilatométrie selon l'axe c.

$\rho = 12{,}8 \pm 0{,}4$ $\mu\Omega$ cm à 20° pour un cristal $TiSi_{1,93}$.

En comparant au matériau fritté, le coefficient α est réduit d'un facteur 100, la résistivité abaissée de 24 %. La présence d'un grand nombre de défauts de microstructure incite à penser que la valeur de ρ peut être encore abaissée.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) J. W. Rutter et B. Chalmers, *Canad. J. Phys.*, 31, 1953, p. 15.
(2) E. Teghtsoonian et B. Chalmers, *Progress in Metal Physics*, Pergamon Press, 1959, p. 244.
(3) V. S. Nechpor et G. V. Samsonov, *Dokl. Ak. Na. U. R. S. S.*, 133, n° 4, 1960.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trioxyde de molybdène, de la chlorhydrine molybdique et du dioxydichlorure de molybdène sur la pyridine.* Note (*) de MM. **Jean Bernard** et **Michel Camelot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du trioxyde de molybdène, de la chlorhydrine molybdique et du dioxydichlorure de molybdène sur la pyridine a permis d'obtenir et d'identifier les composés d'addition suivants : C_5H_5N, MoO_3; $(C_5H_5N)_4, MoO_3, 2HCl$; $(C_5H_5N)_2, MoO_2Cl_2$. L'action de l'eau sur ces corps a été étudiée. Une hydrolyse totale conduit aux trimolybdate et tétramolybdates de pyridinium.

Cherchant à étendre aux métaux du sous-groupe VI A, les méthodes de Baumgarten ([1]) pour la préparation du composé d'addition C_5H_5N, SO_3, nous avions, dans un précédent travail, étudié l'action du chlorure de chromyle sur la pyridine ([2]). Nous avions pu isoler deux combinaisons d'addition de formules respectives C_5H_5N, CrO_2Cl_2 et $(C_5H_5N)_2, CrO_2Cl_2$ et montrer qu'une hydrolye partielle conduisait au chlorochromate de pyridinium, $C_5H_5NHCrO_3Cl$, sans jamais obtenir $(C_5H_5N)_2, CrO_3$ quelles qu'aient été les conditions opératoires.

Rappelons que les méthodes de préparation de C_5H_5N, SO_3 utilisées par Baumgarten consistent à faire agir sur la pyridine :

— soit directement le trioxyde;

— soit la chlorhydrine sulfurique; la réaction s'écrit alors



$$2C_5H_5N + SO_3HCl \rightarrow C_5H_5N, SO_3 + C_5H_5NHCl;$$

— soit le chlorure de sulfuryle, et dans ce cas, à faire subir une hydrolyse ménagée aux composés intermédiaires.

Nous nous sommes proposés d'entreprendre un travail parallèle à propos des dérivés du molybdène au degré d'oxydation 6; nous avons étudié, successivement, l'action sur la pyridine : du trioxyde de molybdène, de la chlorhydrine molybdique et du dioxydichlorure de molybdène. L'analyse des produits que nous avons obtenus a été faite de la façon suivante : la pyridine a été dosée par conductimétrie : incertitude 0,8 %; le molybdène, par gravimétrie sous forme de MoO_3 : incertitude 0,5 %; le chlore, par potentiométrie : incertitude 0,6 %.

Action du trioxyde de molybdène. — A l'ébullition, la pyridine ne se fixe que très superficiellement sur MoO_3. Pour qu'elle se fixe dans des proportions notables, il est nécessaire d'opérer en ampoules scellées chauffées vers 175°C et de partir d'un trioxyde finement broyé et tamisé. Au bout de 4 jours, on obtient une masse vert clair, compacte et dure qui

contient 24 % de pyridine. Broyé finement et tamisé, ce produit conduit, par un nouveau chauffage de 20 jours dans les mêmes conditions, à une phase solide dont la couleur varie du vert clair au vert foncé et à laquelle l'analyse permet d'attribuer la formule C_5H_5N, MoO_3 :

Analyse : C_5H_5N, MoO_3 :

	C_5H_5N.	MoO_3.	Total.
Calculé %.........	35,44	64,56	100,00
Trouvé %.........	34,8	65,4	100,2
	34,5	65,8	100,3
	35,6	65,0	100,6

La réaction de fixation



$$C_5H_5N + MoO_3 \rightarrow C_5H_5N, MoO_3$$

n'a lieu de façon quantitative que dans un domaine très étroit de températures compris entre 170 et 180°C. Si la température est trop basse, la vitesse de la réaction hétérogène devient trop faible pour que le produit stœchiométrique puisse être obtenu en un temps acceptable; si la température est trop élevée, des réactions parasites d'oxydoréduction peuvent intervenir; il est en particulier difficile d'éviter la formation, sous forme de traces, de Mo_4O_{11} identifiable par son spectre de rayons X et dont la présence se manifeste par un approfondissement de la teinte du produit; c'est là, sans doute, l'origine du très léger écart systématique par excès observé sur les dosages du molybdène. Il ne s'agit cependant que d'un phénomène superficiel très limité et nous avons pu préparer des échantillons ne contenant pas de Mo_4O_{11}.

L'étude thermogravimétrique sous vide du produit d'addition nous a permis de confirmer la formule et nous a montré qu'il commençait à perdre de la pyridine vers 110°C; la décomposition en pyridine et MoO_3 est complète au bout de 24 h à 320°C. Les courbes isothermes, sans accident, ne décèlent pas de composés intermédiaires.

C_5H_5N, MoO_3 est insoluble dans les solvants usuels; il réagit avec l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud pour donner le tétramolybdate de pyridinium que nous avons pu identifier, grâce à son spectre de diffraction de rayons X, au tétramolybdate préparé par voie aqueuse suivant la méthode décrite par M. J. Weill ([3]). Le bilan réactionnel correspondant, s'écrit



$$4C_5H_5N, MoO_3 + H_2O \rightarrow (C_5H_5NH)_2Mo_4O_{13} + 2C_5H_5N$$

Action de la chlorhydrine molybdique. — Tandis que l'action de la chlorhydrine sulfurique sur la pyridine conduit, par élimination d'une mole de chlorure de pyridinium, au composé d'addition C_5H_5N, SO_3, la chlorhydrine molybdique conduit à un composé d'addition de formule $(C_5H_5N)_4, MoO_3, 2HCl$. La réaction a lieu à 0°C en ajoutant la chlorhydrine

solide à la pyridine pure. Les résultats d'analyse du produit obtenu sont les suivants :

Analyse : $(C_5H_5N)_4$, MoO_3, 2 HCl :

	C_5H_5N.	MoO_3.	HCl.	Total.
Calculé %............	59,32	27,00	13,68	100,00
Trouvé %	59,8	27,5	14,2	101,5
	58,8	27,4	14,1	100,3
	59,9	27,4	13,0	100,3

$(C_5H_5N)_4$, MoO_3, 2HCl est un solide blanc, très hygroscopique. Stable à la température ordinaire, il perd de la pyridine par chauffage. Il réagit avec l'eau à froid pour donner du trimolybdate de pyridinium peu soluble :



$$3(C_5H_5N)_4, MoO_3, 2HCl + H_2O \rightarrow (C_5H_5NH)_2Mo_3O_{10} + 6C_5H_5NHCl + 4C_5H_5N.$$

La pyridine libérée et le chlorure de pyridinium formé restent en solution.

Action du dioxydichlorure de molybdène. — L'addition de dioxydichlorure de molybdène à la pyridine provoque un échauffement appréciable avec formation de fumées blanches. Si l'on refroidit à — 15°C, la réaction est modérée; pour qu'elle soit complète il est nécessaire de laisser le mélange réactionnel revenir à la température ordinaire et de l'y maintenir pendant deux heures. Le produit blanc obtenu répond à la formule $(C_5H_5N)_2$, MoO_2Cl_2.

Analyse : $(C_5H_5N)_2$, MoO_2Cl_2 :

	C_5H_5N.	Mo (exprimé en MoO_3).	Cl.	Total.
Calculé %............	44,32	35,86	19,82	100,00
Trouvé %............	43,2	35,5	20,0	98,7
	44,3	35,3	20,0	99,6
	43,6	35,3	20,6	99,5
	44,3	34,9	19,8	99,0

$(C_5H_5N)_2$, MoO_2Cl_2 peut être obtenu sous forme de monocristaux à partir de solutions de MoO_2Cl_2 dans la pyridine desquelles il cristallise lentement. Il se décompose au chauffage. Il est insoluble dans les solvants usuels sauf toutefois dans le tétrahydrofurane où il se dissout partiellement. Il est intéressant de signaler à ce sujet que les solutions de $(C_5H_5N)_2$, MoO_2Cl_2 dans le tétrahydrofurane sont légèrement conductrices, la conductibilité étant environ 1000 fois plus grande que celle de MoO_2Cl_2 dans le même solvant.

$(C_5H_5N)_2$, MoO_2Cl_2 est très hygroscopique. Par hydrolyse totale, il donne du chlorure et du tétramolybdate de pyridinium que nous avons identifié au tétramolybdate préparé par voie organique [M. J. Weill ([3])]. La réaction d'hydrolyse s'écrit



$$4(C_5H_5N)_2, MoO_2Cl_2 + 5H_2O \rightarrow (C_5H_5NH)_2Mo_4O_{13} + 6C_5H_5NHCl + 2HCl$$

Les composés d'addition obtenus : C_5H_5N, MoO_3, $(C_5H_5N)_4, MoO_3, 2 HCl$ et $(C_5H_5N)_2, MoO_2Cl_2$ ont tous des spectres de rayons X caractéristiques : nous n'avons pas jugé utile de les reproduire dans le cadre de cette étude purement préparative, pensant qu'ils seraient mieux à leur place dans le cadre d'une étude physicochimique, actuellement en cours.

Nous nous proposons également d'étudier systématiquement l'hydrolyse ménagée de $(C_5H_5N)_2, MoO_2Cl_2$ dans un milieu convenable afin de voir si le passage direct de ce corps au composé C_5H_5N, MoO_3 est possible.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) P. BAUMGARTEN, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 1166 et 60, 1927, p. 1174.

(2) J. BERNARD et M. CAMELOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5881.

(3) M. J. WEILL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1133-1135.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences,*
32, *rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction duplicative de la dibenzylidène-acétone.* Note (*) de M. **Michel Bouyer**, transmise par M. Charles Dufraisse.

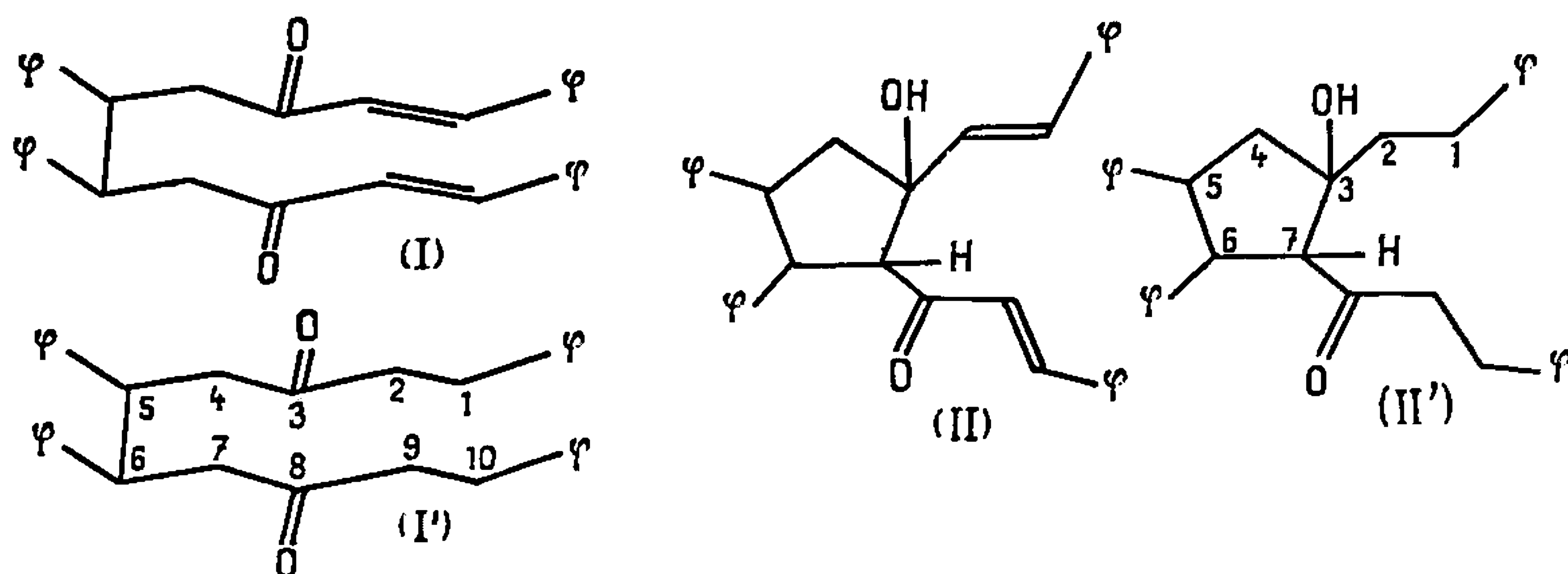
De nombreuses réductions ont déjà été effectuées sur la dibenzylidène-acétone : hydrogénation catalytique ([1]), réduction par le nickel aluminium ([2]), réduction par les alcoolates [([3]), ([4])], réductions électrolytiques ([5]); en dehors de la dibenzylacétone attendue, les auteurs signalent la formation de produits de duplication en traces. Nous avons réussi par des réductions duplicatives, à obtenir des produits de doublement en quantité importante et à étudier leur structure et celle de leurs produits de dégradation.

Le comportement de la dibenzylidène-acétone est étudié dans une série de réductions faites à divers potentiels. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus. Dans chaque cas, nous opérons sur 20 g de dibenzylidène-acétone, nous séparons les produits duplicatifs par cristallisation fractionnée et les produits de réduction simple par une distillation du résidu final.

	NaHg + H_2O (benzène 30°).	Na + H_2O (benzène 10°).	Zn + CH_3COOH (méthanol 40°).	Mg + CH_3COOH (méthanol 50°).
Dibenzylidène-acétone	5	12	1	4
Dibenzylacétone	1	–	3	3
Cétol diéthylénique	7	1	9	6
Dicétone diéthylénique	3	2	1	2
Produits duplicatifs saturés ou semi-saturés	–	–	2	1

Au potentiel du zinc et du magnésium à chaud, il reste un important résidu visqueux non cristallisable, qui par distillation sous vide poussé, fournit de la dibenzylacétone et des traces de benzylbenzylidène-acétone. La dibenzylacétone [([1]), ([3])] est un liquide visqueux, $É_{0,1}$ 165°; F 13-14°. Le spectre infrarouge montre une bande CO à 1706 cm^{-1}. L'oxime cristallise en fines aiguilles, F 91-92°; Analyse : $C_{17}H_{19}ON$, calculé %, C 81,90; H 6,06; N 5,62; trouvé %, C 81,63; H 6,6; N 5,51.

Deux produits de doublement se forment à tous les potentiels en quantité notable : une dicétone diéthylénique (I), un cétol diéthylénique (II); le



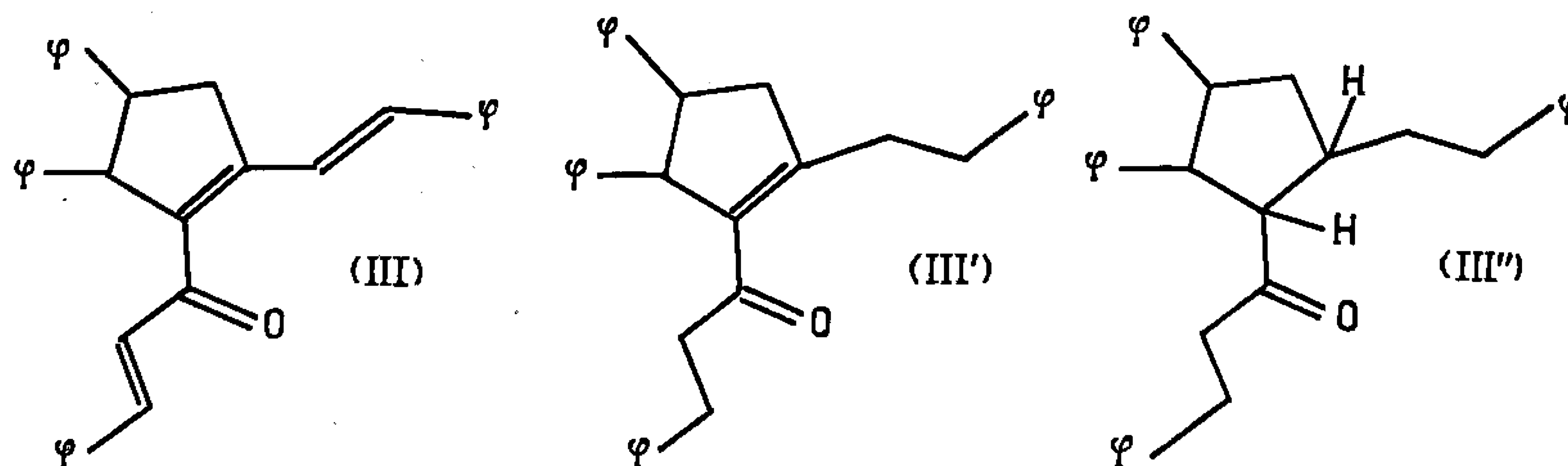
rendement en dicétone, toujours faible, atteint un maximum à potentiel élevé (sodium), un potentiel plus bas (zinc), fournit essentiellement du cétol.

La dicétone diéthylénique (I) se présente sous la forme d'une poudre blanche microcristalline, F 278°; Analyse : $C_{34}H_{30}O_2$, calculé %, C 86,77; H 6,43; trouvé %, C 86,62; H 6,61. Le spectre infrarouge dans le KBr présente les bandes suivantes : 1650, 1642 et 1623 cm^{-1} (groupes CO conjugués et liaisons éthyléniques); 1595, 1492, 1155, 980 et 768 cm^{-1} (bandes aromatiques). Le spectre ultraviolet pris dans le chloroforme, donne : λ_{max} = 297 mμ, ε = 33 000. Dans le toluène à 90°, en présence de nickel de Raney, la dicétone (I) s'hydrogène complètement pour donner une dicétone saturée (I') cristallisant en aiguilles, F 182°; Analyse : $C_{34}H_{34}O_2$, calculé %, C 86,04; H 7,22; trouvé %, C 86,06; H 7,23. La dioxime obtenue est poudreuse, F 236-237°; Analyse : $C_{34}H_{36}O_2N_2$, calculé %, C 80,92; H 7,19; N 5,55; trouvé %, C 80,73; H 7,85; N 5,60. Il n'y a plus de bandes éthyléniques dans le spectre infrarouge : 1708 cm^{-1} (bande CO); 1603, 1585 et 1495 cm^{-1} (bandes aromatiques). Dans le spectre ultraviolet, nous remarquons deux absorptions : λ = 258 mμ, ε = 750 (quatre benzènes substitués); λ = 285 mμ, ε = 70 (absorption du CO). Le spectre de résonance magnétique nucléaire montre trois groupes de raies : δ = 3,4 p. p. m., (2 H), hydrogènes en 5 et 6; δ = 2,42 p. p. m., centre du groupe de raies des hydrogènes de méthylènes, (12 H); δ = 6,8 à 7,35 p. p. m., hydrogènes aromatiques, (20 H).

Le cétol diéthylénique (II) recristallisé dans le mélange alcool-chloroforme se présente sous la forme de grosses aiguilles blanches, F 218°; Analyse : $C_{34}H_{30}O_2$, calculé %, C 86,77; H 6,43; trouvé %, C 86,39; H 6,75. Le spectre infrarouge a été fait dans le KBr : 3 520 cm^{-1} (bande OH fine); 1678 cm^{-1} (bande CO conjuguée); 1635 cm^{-1} (bande éthylénique conjuguée); 1603, 1575 et 1492 cm^{-1} (bandes aromatiques). Le spectre ultraviolet indique deux bandes d'absorption : λ_{max} = 260 mμ, ε = 28 000; λ_{max} = 295 mμ, ε = 25 000. Le cétol saturé (II'), obtenu en fixant à chaud deux moles d'hydrogène sur le cétol éthylénique (II) dans l'acétate d'éthyle et en présence de nickel de Raney, est un produit qui s'étudie plus facilement, F 129°; Analyse : $C_{34}H_{34}O_2$, calculé %, C 86,04; H 7,22; trouvé %, C 86,23; H 6,91. L'oxime cristallise en fines aiguilles, F 149°; Analyse : $C_{34}H_{35}O_2N$, calculé %, C 83,40; H 7,21; N 2,86; trouvé %, C 83,28; H 7,17; N 2,85. Le spectre infrarouge indique les bandes suivantes : 3 450 cm^{-1} (bande OH); 1680 cm^{-1} (bande CO); 1603, 1585 et 1485 cm^{-1} (bandes aromatiques). En ultraviolet, l'absorption du carbonyle donne : λ_{max} = 287 mμ, ε = 50. En résonance magnétique nucléaire, les bandes caractéristiques sont les suivantes : δ = 4,35 .p.p.m., (1 H), hydrogène de la fonction OH; δ = 3,3 à 3,9 p.p.m., (2 H), hydrogènes en 5 et 6; δ = 3,2 p.p.m., hydrogène en 7. Le cétol saturé se décétolise difficilement, néanmoins, lorsqu'il est traité dans le chloroforme à 50°, par l'acide paratoluène

sulfonique, il se forme 20 % de dicétone saturée, F 182° et 80 % de cétol déshydraté.

D'autre part, la déshydratation des cétols a permis d'isoler les trois produits suivants :



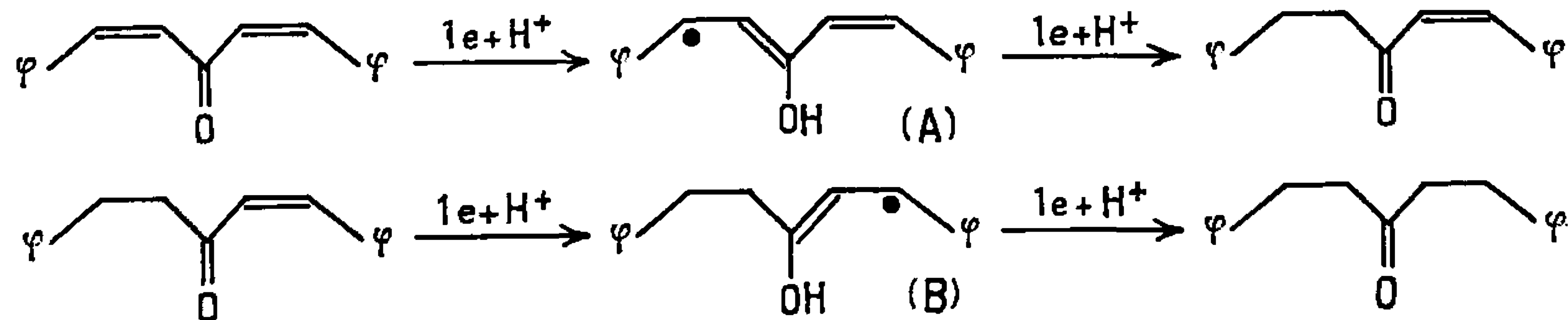
A. La cétone triéthylénique (III) obtenue en déshydratant le cétol (II) par l'acide paratoluène sulfonique, à 50° dans le chloroforme, se présente sous la forme de cristaux jaunes cubiques, F 149°. Analyse : $C_{34}H_{28}O$, calculé %, C 90,23; H 6,24; trouvé %, C 90,31; H 6,43. L'étude spectroscopique montre qu'il s'agit d'une cétone triéthylénique conjuguée. Spectre infrarouge : 1652 cm^{-1} (CO conjugué); 1615 cm^{-1} (bande éthylénique); 1600, 1575 et 1495 cm^{-1} (bandes aromatiques). Spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 357$ mμ, ε = 29 000; $\lambda_{max} = 277$ mμ, ε = 26 000; inflexion à 325 mμ.

B. Le cétol saturé (II'), traité par l'acide paratoluène sulfonique, dans le benzène à 80°, donne uniquement la cétone éthylénique (III'); Analyse : calculé %, C 89,43; H 7,06; trouvé %, C 88,78; H 7,15. Spectre infrarouge : 1675 cm^{-1} (CO conjugué); 1623 cm^{-1} (bande éthylénique); 1603 et 1495 cm^{-1} (bandes aromatiques). Spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 252$ mμ, ε = 11 000; $\lambda_{max} = 320$ mμ, ε = 60.

C. Si nous hydrogénons la cétone (III) sur du charbon palladié en milieu alcoolique, nous aboutissons à un mélange des cétones (III') et (III''). La cétone saturée est isolée par chromatographie sur florisil. C'est un liquide visqueux. Analyse : calculé %, C 89,04; H 7,47; trouvé %, C 88,88; H 7,46. Spectre infrarouge : 1702 cm^{-1} (bande CO); 1603, 1580 et 1493 cm^{-1} (bandes aromatiques). Spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 282$ mμ, ε = 30. La spectroscopie R. M. N. est en accord avec les structures proposées pour ces trois cétones.

Remarque. — La chromatographie sur florisil a permis d'isoler, dans les produits de réduction à chaud, à bas potentiel, des traces de cétol saturé et de dicétone saturée et une dicétone monoéthylénique en quantité notable, F 235-237°.

Les résultats précédents et les résultats des réductions électrolytiques [(5), (6), (7)] et des réductions de la benzylidène-acétone (8), nous permettent de proposer le mécanisme suivant :



Le radical A est stabilisé par résonance, accouplé avec un autre radical A, il donne la dicétone (I) qui se cyclise en grande partie pour donner le cétol (II). Le radical B instable donne peu de duplication, car il se sature très vite pour donner de la dibenzylacétone.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

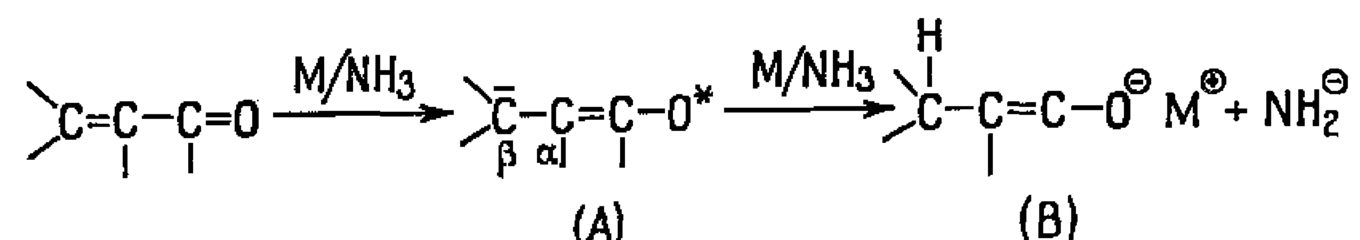
(1) W. Borsche et J. Wolemann, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 3719.
(2) Domenick Papa, E. Schwenk et B. Whitman, *J. Org. Chem.*, 7, 1942, p. 587-590.
(3) Zechmeister et Rom, *Ann. Chem.*, 468, 1928, p. 117-126.
(4) A. Haller et E. Bauer, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 556.
(5) R. Pasternak, *Helvetica Chemica Acta*, 31, 1958, p. 1948.
(6) Lavruski, V. D. Bezuglyi et G. G. Below, *Zh., Obshch, Kim.*, 34, 1964, p. 13-20.
(7) Uchenye Zapiski Gorkowsk, *Gosudarst Univ. im. N. I. Lobachevs Kogo Ser. Kim.*, 32, 1958, p. 25-36.
(8) Traoré Ibrahima, *Diplômes d'Études supérieures*, Dakar, 1964.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, Faculté des Sciences,* 8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'alcools saturés lors de la réduction de cétones α-éthyléniques par le calcium dissous dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de M. Pierre Angibeaud et Mme Henriette Rivière, présentée par M. Georges Champetier.

Lors de la réduction par le calcium en solution dans l'ammoniac liquide de deux cétones α-éthyléniques à carbonyle juxtacyclique, l'énolate calcique formé intermédiairement est cétonisé *in situ* par l'ammoniac libre ou peut-être par le complexe ammoniac-calcium. De ce fait, le produit de la réduction est un alcool saturé.

Il est maintenant bien établi, depuis les travaux de Barton [1], Stork [2] et Djerassi [3] que la réduction d'une cétone α-éthylénique en cétone saturée par les métaux *alcalins* en solution dans l'ammoniac liquide s'effectue en deux étapes. Dans la première, il se forme un intermédiaire (A), dont la structure est celle d'un dianion ou d'un radical anion, et possédant, en β, un caractère de carbanion très prononcé [2]. Dans le deuxième stade, cet intermédiaire est protoné par l'ammoniac [[2], [3]] conduisant ainsi à l'énolate métallique (B). Il est admis que la cétonisation de l'énolate (B) s'effectue par addition ultérieure d'un donneur de protons plus acide que l'ammoniac [2] :

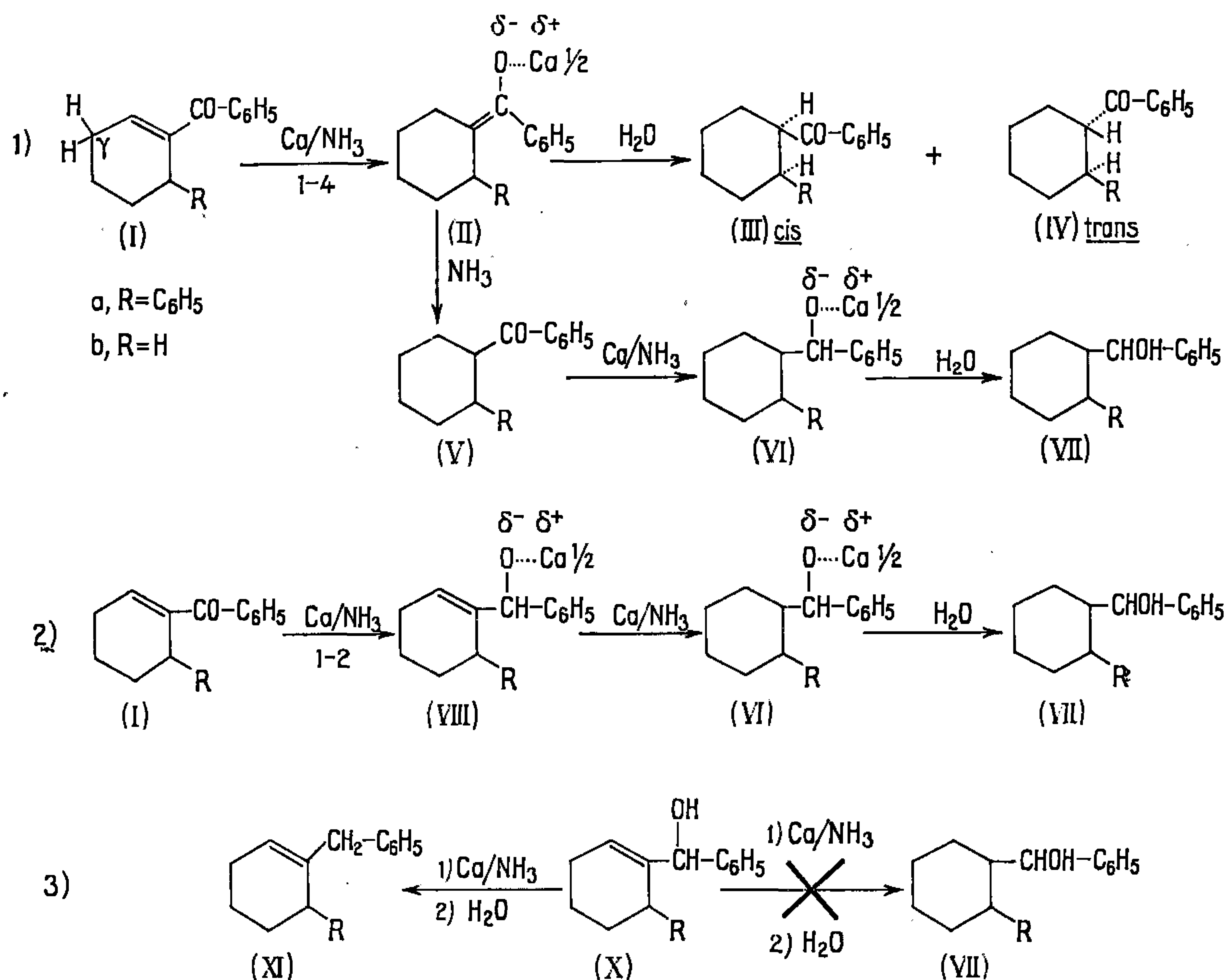


Or, nous avons observé, que si la réduction de la cétone I*a* ($R = C_6H_5$) par les métaux alcalins (Li, Na, K, Cs) [4] en solution dans l'ammoniac, conduit aux cétones (III *a*) *cis* et (IV *a*) *trans* provenant de la cétonisation ultérieure de l'énolate (II *a*), la réduction, dans les mêmes conditions par les métaux alcalino-terreux (Ca et Ba) conduit, *en plus*, à un alcool, en quantité non négligeable (45 %). La comparaison avec des échantillons authentiques, a permis — malgré la difficulté due aux diastéréoisomères présents — de montrer que le calcium et le baryum, dans ces conditions, conduisent à l'alcool saturé (VII *a*) (paranitrobenzoate F 146-150°) et non à l'alcool allylique (X *a*) (paranitrobenzoate F 124-127°).

Quant au mécanisme de formation de cet alcool saturé, deux possibilités pouvaient être envisagées :

1. Réduction 1-4 conduisant à l'énolate (II), selon le mécanisme proposé antérieurement, cétonisation *in situ* de ce dernier et enfin, réduction de la cétone (V) ainsi formée, en alcool (voie 1).

2. Réduction 1-2 de la fonction cétone, conduisant à l'alcoolate allylique (VIII), suivie de réduction de la double liaison (voie 2). Cette dernière éventualité n'était pas improbable puisque les solutions de calcium dans l'ammoniac, sont susceptibles, même en absence de donneur de protons, de réduire certaines doubles liaisons [(1), (5)].



— Pour préciser le mécanisme de formation de l'alcool (VII), nous avons choisi la cétone α-éthylénique (I *b*, R = H) (6). Le choix de ce modèle plus simple était motivé par le fait que les produits de réduction susceptibles de se former ne possèdent aucun centre d'asymétrie.

Nous avons éliminé la voie 2 envisagée en démontrant que l'alcool allylique (X *b*) (sous forme d'alcoolate) n'est pas un intermédiaire lors de la réduction de la cétone (I *b*) en alcool (VII *b*). En effet, l'alcool (X *b*) (7) (2.10^{-3} mole) soumis à l'action du calcium (3.10^{-3} at-g) dissous dans 50 ml d'ammoniac anhydre conduit, comme c'est généralement le cas pour des alcools allyliques ou benzyliques (8), au carbure (XI *b*) (9) et non à l'alcool (VII *b*) (10) (schéma 3). Par conséquent, il faut admettre que l'énolate calcique (II *b*) se cétonise au sein du milieu réactionnel et que la cétone ainsi formée se réduit, par la suite, en alcool (VII) (voie 1).

Or, deux agents cétonisants sont présents dans le milieu réactionnel, l'ammoniac et la cétone α-éthylénique (I *b*). Si cette dernière est le donneur de protons, elle doit, en cédant l'hydrogène en γ du carbonyle, se transformer en énolate calcique; nous devrions de ce fait, retrouver l'alcool de réduction et la cétone (I *b*) (ou son isomère β-γ) en *quantités équimoléculaires.*

Nous pouvions donc déterminer lequel de ces deux donneurs de protons intervient en analysant la composition du mélange des produits de la réaction. Pour ce faire, à 4.10^{-3} at-g de calcium dissous dans 50 ml d'ammoniac liquide anhydre sont ajoutés 2.10^{-3} mole de cétone (I *b*) en solution dans 20 ml d'éther anhydre. Après un temps de contact variant de 20 mn à 3 h, le mélange réactionnel est versé dans l'eau, épuisé à l'éther et lavé (H_2O) jusqu'à neutralité. Les produits de la réaction caractérisés par rapport à des échantillons de synthèse déjà décrits sont analysés par C. P. G. (colonne « Carbowax 20 M » à 20 % sur « Chromosorb W », longueur 2 m, T = 200°). Nous avons consigné les résultats dans le tableau suivant; à titre de comparaison nous avons noté les résultats obtenus avec le lithium et le sodium, métaux alcalins.

		Composition du mélange réactionnel (%).			
Métal.	Temps.	Cétone (I *b*).	Cétone (V *b*).	Alcool (VII *b*).	Carbure (XII *b*) [11].
Lithium.......	2 h 45 mn	Traces	83	11	6
Sodium.......	2 » 30 »	13	80	7	Traces
Calcium.......	20 mn	25	36	39	»
	40 »	20	21	59	»
	60 »	13	5	82	»
	3 h	0	0	87	13

Une première remarque s'impose : la formation d'alcool saturé est faible en présence des métaux alcalins, elle devient la réaction principale en présence de calcium. On observe également qu'avec le calcium, après 20 mn de réduction, sur 75 % d'énolate (II *b*) formés, 39 % seulement ont été cétonisés *in situ*, et transformés en alcool. La cétonisation est donc dans ces conditions un processus relativement lent.

Nos résultats montrent enfin que la cétonisation de l'énolate (II) est effectuée par l'ammoniac. En effet, ni la cétone éthylénique de départ, ni son isomère β-γ ne sont retrouvés, après 3 h de réduction, parmi les produits de la réaction.

En conclusion, lors de la réduction de deux cétones α-éthyléniques à carbonyle juxtacyclique, par le calcium en solution dans l'ammoniac liquide, l'énolate calcique (II) formé intermédiairement est cétonisé par l'ammoniac ou, peut-être, par un complexe ammoniac-calcium [12]. Il n'est

pas exclu que ce dernier soit plus acide que l'ammoniac libre. Nous poursuivons l'étude de cette réaction afin de déterminer la généralité du phénomène observé.

(*) Séance du 10 octobre 1966.
(1) D. H. R. BARTON et C. H. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3045.
(2) *a.* G. STORK et J. TSUJI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2783;
b. G. STORK et S. D. DARLING, *Ibid.*, 86, 1964, p. 1761.
(3) D. H. WILLIAMS, J. M. WILSON, H. BUDZIKIEWCZ et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2091.
(4) P. ANGIBEAUD, H. RIVIÈRE et B. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 263, 1966, série C, p. 160.
(5) B. A. KAZANSKII et I. V. GOSTUNSKAYA, *Zh. Obshch. Khim.*, 25, 1955, p. 1701 (C. A. 50, 1956, p. 5540).
(6) H. E. ZIMMERMANN, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 549.
(7) A. E. BRAVOE et J. A. COLES, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2014.
(8) *Chemistry in non aqueous solvents*, 1, Part 2 : H. SMITH, *Organic reactions in liquid ammonia*, Wiley, 1963, p. 157.
(9) J. W. WILT et D. D. ROBERTS, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3434.
(10) P. SABATIER et A. MAILHE, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 345.
(11) Nous avons vérifié que l'alcool benzylique (VII *b*) conduit, avec Ca dans NH_3, au carbure saturé correspondant (XII*b*).
(12) CH. A. KRAUSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1908, p. 1323.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles,*
C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de la cyclohexanone par les métaux alcalins et leurs alcoolates.* Note (*) de MM. **Patrick Rollin** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

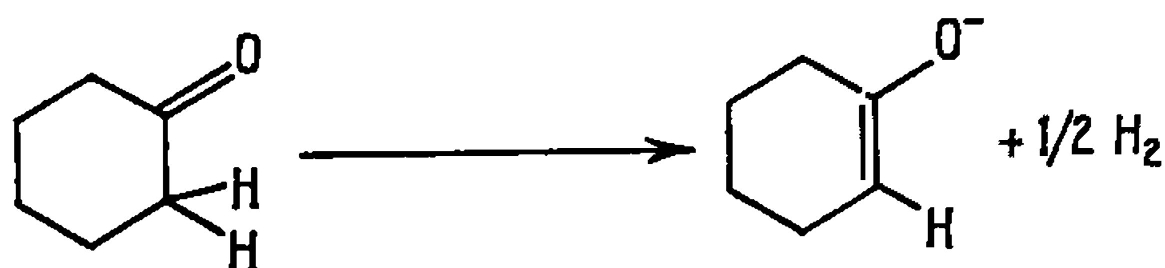
En présence de métaux alcalins (Li, Na, K) et de certains de leurs alcoolates et à la température ordinaire, la cyclohexanone se condense en un diol trimère. Le rendement de cette autocondensation dépend essentiellement de la nature du catalyseur.

Les condensations de la cyclohexanone ont fait, depuis plus d'un demi-siècle, l'objet de nombreuses études. L'intérêt porté à ces réactions est certainement dû à leur grande diversité suivant les milieux et les agents de condensation. Les réactions utilisant des milieux alcalins, en particulier, ont suscité nombre de travaux [(1) à (5)].

Pour notre part, nous avons étudié l'autocondensation de la cyclohexanone en présence de métaux alcalins ou de certains de leurs alcoolates dans des conditions définies. Les réactions similaires signalées dans la littérature sont effectuées dans divers solvants [(1), (6), (7)]. Les conditions opératoires choisies par nous sont la dissolution du métal ou de l'alcoolate (0,1 at-g ou 0,1 mole) dans une mole de cyclohexanone (I) sous agitation de 48 h à température ordinaire. Au bout de cette période, le mélange est hydrolysé à froid en présence d'éther de pétrole et acidifié; les produits solides sont filtrés et la phase organique du filtrat traitée à part.

Condensation par les métaux. — Des essais ont été effectués avec le lithium, le sodium et le potassium dans les conditions susdites.

Les trois réactions suivent, au départ, un cours identique : on observe un jaunissement progressif du milieu et un dégagement gazeux constitué par de l'hydrogène; ce phénomène peut s'expliquer par la formation probable d'énolate :



Toutefois, on constate de nettes différences entre les vitesses de réaction (estimées à partir de la vitesse du dégagement d'hydrogène), ces vitesses étant elles-mêmes en accord avec les électronégativités décroissantes du lithium au potassium.

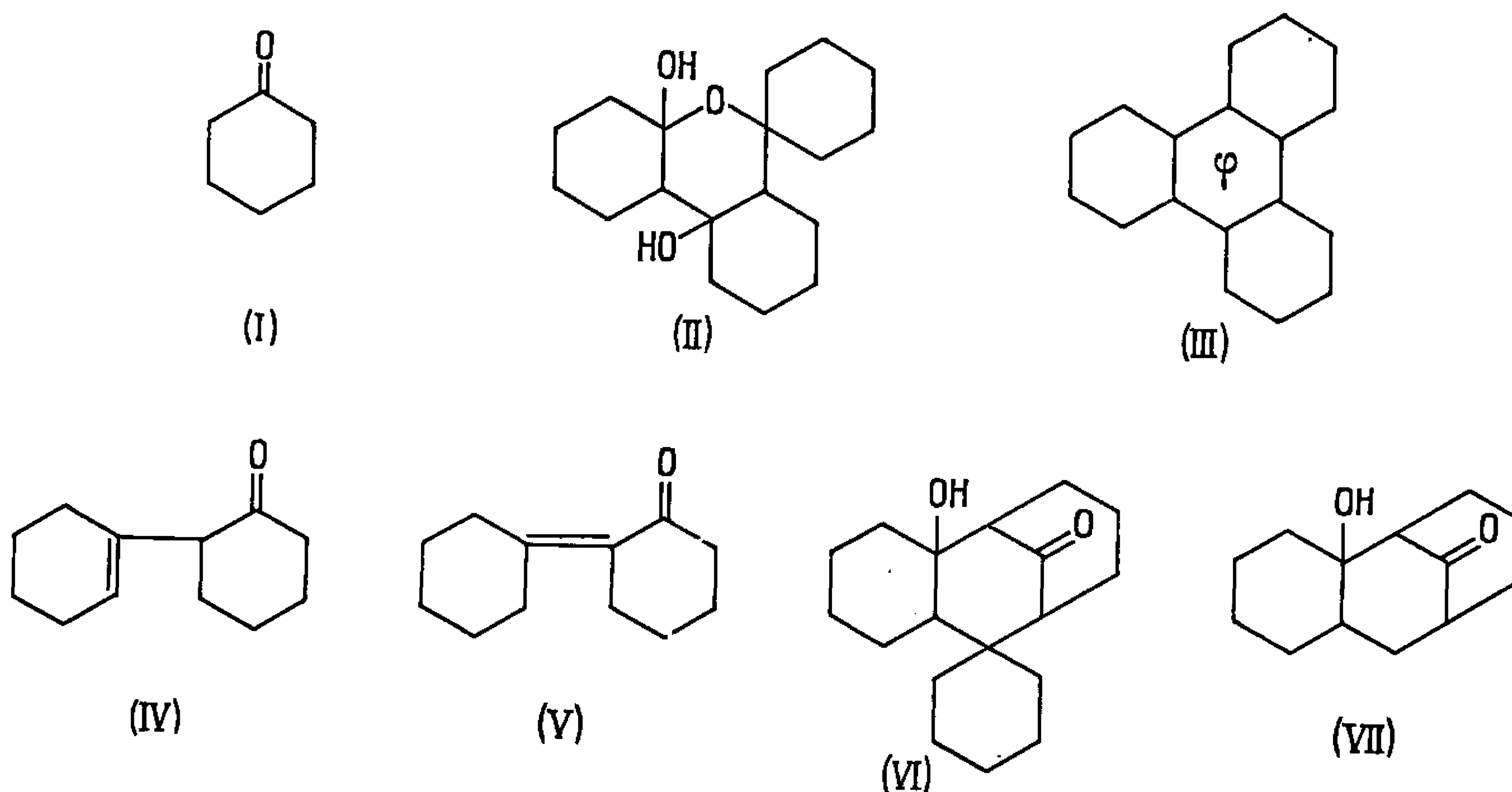
Au bout de 48 h de réaction, on obtient :

— avec le lithium : une solution jaune contenant une grande partie du métal non attaqué;

— avec le sodium : une solution jaune contenant en suspension un composé blanc (II), F 210°C;

— avec le potassium : une pâte jaunâtre constituée par le même composé (II) en suspension dans une solution jaune.

Les rendements en composé (II), définis par rapport à la quantité initiale de (I) sont, respectivement pour le lithium, le sodium et le potassium de 0, 40 et 63 %.



(I) (II) (III)

(IV) (V) (VI) (VII)

Condensation par les alcoolates. — Des essais ont été effectués avec une série d'alcoolates simples exempts d'alcool de cristallisation. Toujours dans les mêmes conditions, on observe une dissolution progressive de l'alcoolate avec jaunissement caractéristique. Bien entendu, il n'y a pas de dégagement d'hydrogène. Le tableau ci-après donne les rendements en composé (II) obtenu au bout de 48 h de réaction.

Alcoolate.	Rendement en produit (II) (%).
CH_3OLi	0
CH_3ONa	21
CH_3OK	24
C_2H_5ONa	15
C_2H_5OK	22
n-C_3H_7ONa	12,5
n-C_3H_7OK	15,5
n-C_4H_9ONa	10

De plus, si l'on considère les hydroxydes comme premiers termes de la série d'alcoolates ROM (où R = H), on peut également effectuer les condensations en les utilisant comme agents dans les mêmes conditions. On obtient

Hydroxyde.	Rendement en produit (II) (%).
NaOH	34,5
KOH	40

Cet ensemble de résultats est donc bien en accord avec les variations de réactivité déjà signalées pour les métaux. Par ailleurs, si l'on compare les rendements obtenus avec une série d'alcoolates d'un même métal, il semble que ce rendement soit défavorisé par l'allongement de la chaîne carbonée. On peut mettre ces résultats en parallèle avec les fonctions d'acidité définies et mesurées pour les alcoolates en solution non aqueuse.

Étude des produits de condensation. — A. Le produit (II) ainsi obtenu est recristallisable dans l'éther, la pyridine et divers solvants basiques. Son point de fusion dépend de la vitesse de chauffage.

L'analyse et la cryoscopie permettent d'affirmer qu'il s'agit d'un trimère de (I), soit $C_{18}H_{30}O_3$. Le spectre infrarouge est celui d'un composé saturé avec une large bande caractéristique d'une fonction hydroxyle ($\nu_{max} = 3\,340\ cm^{-1}$). Le spectre de résonance magnétique nucléaire, bien qu'assez touffu, confirme cependant la présence dans la molécule de deux groupes OH non équivalents. Le troisième oxygène est donc probablement du type éther-oxyde. La molécule comporte vraisemblablement quatre cycles.

Toutes les données qui précèdent permettent d'identifier ce composé avec celui obtenu [condensation de (I) en présence de NaOH] par Razuvaev ([8]) qui lui attribue, sans toutefois dépasser le stade de l'hypothèse, une structure hémi-acétalique.

Chauffé très progressivement, (II) se décompose en donnant (I) presque quantitativement. La déshydratation s'avère facile, comme pour la plupart des alcools tertiaires, mais semble donner un mélange. En présence d'agents de déshydratation aussi divers que H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$, $POCl_3$, $(CH_3CO)_2O$, $ClSO_3H$, diméthylsulfoxyde, acide paratoluène-sulfonique, on obtient une huile jaune pâle $É_2$ 134-136°C dont le spectre infrarouge révèle plusieurs types d'insaturation. Chauffé sous vide avec P_2O_5, le produit (II) donne essentiellement du dodécahydrotriphénylène (III), F 236°C.

B. Les filtrats, distillés, donnent en proportions variables les fractions principales suivantes :

a. (I) $É_{13}$ 43°C;

b. un mélange de cétones bicycliques isomères $C_{12}H_{18}O$ (IV et V), $É_{13}$ 137°C, n_D^{20} 1,5069, avec prédominance de la 2-cyclohexénylcyclohexanone (IV), [(8), (9), (10), (11)];

c. un résidu visqueux brun qui, traité par de l'éther de pétrole à reflux, donne par cristallisation :

— un produit identique à la 2.3-cyclohexano-4.4 pentaméthylène-(1.3.3)-bicyclononan-2-ol-9-one (VI) F 187°C, obtenue par Pettit (7), et qui présente les caractères spectraux communs à la famille des dérivés de la 2.3-cyclohexano-(1.3.3)-bicyclononan-2-ol-9-one (VII) déjà connus;

— le composé (III) déjà cité.

Remarquons que l'étude en cours de ces mêmes réactions conduites à chaud montre que la condensation est très différente. Dans le cas du potassium, en particulier, le produit obtenu n'est pas (II) mais plutôt (VI).

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) O. WALLACH, *Chem. Ber.*, 29, 1896, p. 2962.
(2) O. WALLACH, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 70.
(3) C. MANNICH, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 153.
(4) J. PLESEK et P. MUNK, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 633.
(5) P. MUNK et J. PLESEK, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 771.
(6) S. V. SVETOZARSKII, K. L. FELLER et E. N. ZILBERMAN, *Zh. Vses. Khim.*, 8, 1963, p. 113.
(7) G. R. PETTIT et E. G. THOMAS, *Chem. and Ind.*, 1963, p. 1758.
(8) G. A. RAZUVAEV, S. V. SVETOZARSKII, E. N. ZILBERMAN et K. L. FELLER, *Tr. po Khim. Tekhnol.*, 4, 1961, p. 611.
(9) J. REESE, *Chem. Ber.*, 75, 1942, p. 384.
(10) T. S. N. ROGINSKAIA, S. V. SVETOZARSKII, A. I. FINKELSTEIN et E. N. ZILBERMAN, *Zh. Obsch. Khim.*, 28, 1958, p. 2229.
(11) S. V. SVETOZARSKII, E. N. ZILBERMAN et G. A. RAZUVAEV, *Zh. Obsch. Khim.*, 29, 1959, p. 1454.
(12) J. STANEK, *Chem. Listy*, 46, 1952, p. 110.
(13) N. BARBULESCU, *Rev. Chem.* (Bucuresti), 7, 1956, p. 45.
(14) N. BARBULESCU, *Analele Univ. « C. I. Parhon »*, Bucuresti, Sr. Stiint. Nat., 13, 1956, p. 101.

(*Laboratoire d'Études physicochimiques
et Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences,
Orléans-La Source, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparée de la force saponifiante des solutions aqueuses* N×0,5 *de potasse, de soude et de lithine.* Note (*) de MM. ÉMILE ANDRÉ et JACQUES HENRY, présentée par M. Henri Moureu.

Dans une précédente publication [1], l'un de nous a rappelé que dès avant 1823, Chevreul avait entrepris d'étudier ce qu'il appelait « la force saponifiante » des bases salifiables. Il a établi, entre autres, que la magnésie, qui présente de grandes ressemblances avec les bases alcalino-terreuses, ne possède qu'une très faible activité, difficile à mettre en évidence. Au contraire, l'oxyde de plomb saponifie les graisses presque aussi facilement que la potasse ou la soude. Chevreul se proposait de développer et d'approfondir ces recherches mais en 1824 il accepta les fonctions de directeur des teintures à la Manufacture royale des Gobelins et dut, de ce fait, abandonner l'étude des corps gras. Celle-ci ne fut reprise qu'en 1836 par Pelouze qui entreprit d'étudier la glycérine et les acides gras, mais ne s'intéressa pas à la saponification par les diverses bases salifiables. De très nombreuses publications concernant la « chimie des lipides » ont paru depuis cette époque mais, à notre connaissance, le travail ébauché par Chevreul sur les réactions de saponification n'a pas été repris.

Nous avons tenté de combler cette lacune et nous nous sommes proposé en premier lieu de comparer l'action saponifiante des trois hydroxydes alcalins, potasse, soude, lithine.

Ces trois bases ont été étudiées en solutions aqueuses, d'abord parce que Chevreul n'avait utilisé aucun autre véhicule que l'eau, ensuite parce que les solutions alcooliques de potasse ou de soude ne sont pas des réactifs aussi simples qu'on pourrait le croire. Dès l'abord, la glycérine des glycérides est déplacée, il se forme des esters méthyliques, éthyliques, etc. des acides gras et l'on se trouve amené à étudier non pas la saponification des graisses mais celle des esters qui se sont formés.

L'étude de ces trois bases a porté sur des solutions aqueuses de faible titre (N×0,5) parce que la détermination des indices de saponification par la méthode standardisée (Union internationale de Chimie pure et appliquée) prescrit l'emploi d'une solution alcoolique de potasse de ce titre. Par ailleurs, il convenait d'assurer le contact de ces solutions alcalines avec les corps gras mis en expérience, en les émulsionnant finement avec elles. Pour atteindre ce but, nous nous sommes bien trouvés de l'emploi d'un agitateur émulsionneur « Baird et Tatlock ». Comme moyen de chauffage, nous avons employé des lampes électriques de puissance

variable (25, 40 et 60 W) placées à 2 cm au-dessous des récipients (fioles d'Erlenmeyer) qui contenaient, à l'état d'émulsion, les substances grasses et les solutions alcalines. La durée de l'agitation a varié, suivant le cas, entre 3 et 8 h.

La lithine ne figure pas sur la liste des bases salifiables dont Chevreul a ébauché l'étude. Son absence est facilement explicable. Le lithium a été découvert en 1817 par le chimiste suédois Afwedson qui prépara la lithine en 1818. Il est probable que Chevreul ne connaissait pas, en 1820, l'existence de cette base. Bien que les sels de lithium aient été beaucoup étudiés depuis, l'étude du pouvoir saponifiant de la lithine n'a jamais été abordée.

Les bases, potasse, soude, lithine nous ont été fournies par le commerce sous l'étiquette « pure pour analyse », la vérification de leur pureté nous a fourni des résultats satisfaisants.

La solubilité de la lithine dans l'eau était connue; elle est très inférieure à celle de la potasse et de la soude, mais elle permet facilement de préparer des solutions titrant jusqu'à $N \times 4$.

Nos premières déterminations ont porté sur *l'huile d'arachide* raffinée du commerce dont l'indice de saponification était de 190,0. Pour faciliter les comparaisons, les résultats ont tous été exprimés en milligrammes de potasse rapportés à 1 g de matière grasse.

TABLEAU I.

Prises d'essai : 2 g. Réactifs : 25 cm³ de solution alcaline $N \times 0,5$.
Durée de l'agitation : **8 h.**
Température : 20-22°C.

	Réactifs.		
Dates des essais.	KOH.	NaOH.	LiOH.
21 mars 1966	32,6	11,0	78,5
25 »	32,2	13,9	89,0
28 »	37,7	17,5	77,0

Les bases étudiées se classent, d'après leur force saponifiante dans l'ordre suivant : lithine-potasse-soude. L'activité de la soude, dans les conditions expérimentales décrites, est très faible.

Il convenait de confirmer ces premiers résultats en opérant sur d'autres corps gras tels que les huiles de *lin, olive et hareng* (produits du commerce). La plus grande activité saponifiante de la lithine s'est confirmée pour les huiles de lin et de hareng. Pour l'huile d'olive, elle a été peu accusée. Nous tenons à approfondir l'étude de cette particularité dont les résultats seront publiés dans un autre recueil.

Des essais ont été aussi pratiqués sur des corps gras qui sont solides à la température ordinaire (d'où nécessité d'opérer à chaud).

Nous avons fait choix de la graisse de noix de coco et du beurre de cacao, qui ont été associés, pour comparaison, à l'huile de hareng.

TABLEAU II.

Prises d'essai : 2 g. Durée d'agitation : 3 h.
Température 50°C.

	Huiles ou graisses.		
Bases.	Graisse de coco.	Beurre de cacao.	Huile de hareng.
KOH......	37,3– 40,7	47,0–50,0	40,7–41,5
	39,8– 44,0	50,8–51,0	51,7–49,7
NaOH.....	37,7– 37,6	43,1	36,1–36,1
	41,6– 39,0	48,7–50,7	38,1–38,5
LiOH......	107,0	80,3	88,1–86,5
	107,0-109,0	95,2–81,0	84,0

La plus grande activité saponifiante de la lithine se confirme. On constate qu'à la température de 50° l'activité de la soude égale celle de la potasse alors qu'elle est très faible à froid. Il y avait lieu de rechercher à quelle température commence cet éveil d'activité chimique et, à cet effet, une série d'essais opérés à températures croissantes (22, 35, 45 et 50°) ont été entrepris sur l'huile d'arachide.

TABLEAU III.

Huile d'arachide.

Prises d'essai : 2 g. Durée d'agitation 3 h.
Température variant de 20 à 50°C.

	Températures (°C).			
Bases.	22.	35-37.	42-44.	50.
KOH.......	10,2– 6,9	19,6–20,9	26,7–30,0	29,7–30,4
	10,9–12,0	23,0–17,5	22,8–21,5	33,0–32,7
NaOH.......	1,3– 2,1	14,4–14,9	22,8–21,5	33,0–27,3
	1,4– 2,0	16,5–13,5	24,7–21,5	31,7
LiOH.......	19,3–19,0	47,0–44,8	59,8–57,0	55,0–64,0
	25,8–25,9	44,6–45,5	52,5–55,2	61,0–67,5

Conclusion. — Des données expérimentales qui figurent dans les tableaux qui précèdent, on peut conclure : 1° que la lithine possède une activité saponifiante nettement supérieure à celle de la potasse ou de la soude; 2° que la soude réagissant à froid (20 à 22°) ne possède qu'une

activité très faible, bien inférieure à celle de la potasse et 3° que son activité s'éveille lorsque la température s'élève; à 50°, les deux bases sont aussi actives l'une que l'autre.

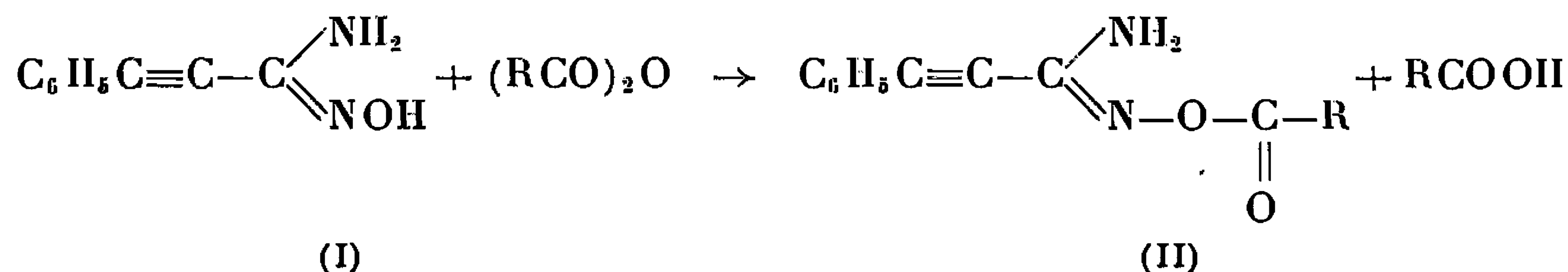
(*) Séance du 24 octobre 1966.
(1) *Oléagineux*, 21, 1966, p. 299-302.

(*École pratique des Hautes Études,*
Laboratoire des Oléagineux,
12, *square Pétrarque, Paris,* 16e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés chimiques de la phénylpropiolamidoxime.* Note (*) de MM. **Lucien Lopez** et **Jean Barrans**, transmise par M. Max Mousseron.

Dans les conditions habituelles de réaction des amidoximes on obtient, par action des anhydrides d'acide et des aldéhydes sur la phénylpropiolamidoxime, non pas des dérivés de l'oxadiazole-1.2.4 et de la H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 mais des dérivés de l'amino-3 phényl-5 isoxazole. Ce n'est qu'en effectuant ces réactions dans l'acide acétique qu'on prépare des oxadiazoles-1.2.4 et des H-4.5 oxadiazolines-1.2.4 acétyléniques.

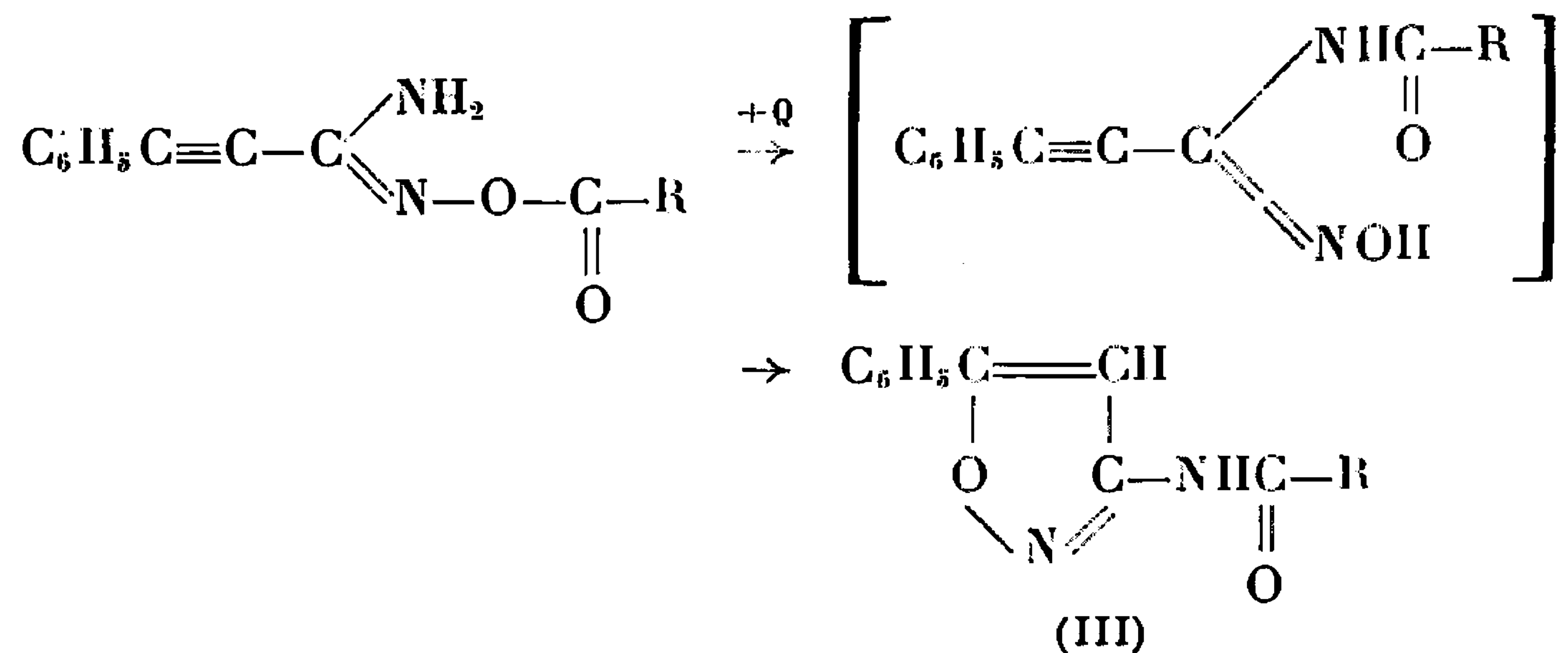
A. Action des anhydrides d'acides. — La phénylpropiolamidoxime [1] réagit, comme les amidoximes simples, sur les anhydrides d'acide [2] en donnant des (O-acyl) phénylpropiolamidoximes (II) :



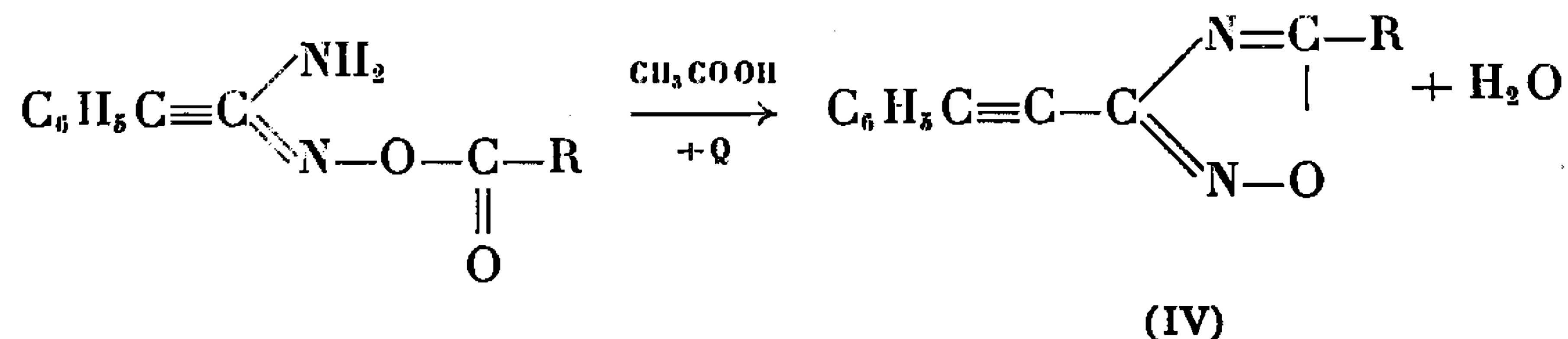
Les spectres d'absorption infrarouge de ces dérivés en solution dans le tétrachlorure de carbone présentent, à 3 530, 3 420, 2 227 et 1760 cm^{-1}, les bandes dues respectivement aux vibrations de valence des groupements NH_2, C≡C et C=O ester, ce qui correspond à la structure (II).

B. Cyclisation des dérivés (O-acylés) de la phénylpropiolamidoxime. — Chauffés au-dessus de leur point de fusion, les (O-acyl) amidoximes se cyclisent par déshydratation interne en donnant des dérivés disubstitués de l'oxadiazole-1.2.4 [3]. Dans les mêmes conditions, les dérivés acylés de la phénylpropiolamidoxime se comportent différemment : on obtient des composés de même formule brute que les précédents; les spectres d'absorption infrarouge de ces composés, en solution dans le tétrachlorure de carbone, montrent principalement : une bande ν(NH) à 3 430 cm^{-1} et une bande ν(C=O amide) à 1715 cm^{-1}; il n'y a plus de bande ν(C≡C).

Ces composés sont les dérivés N-acylés de l'amino-3 phényl-5 isoxazole (III), peut-être d'après le schéma

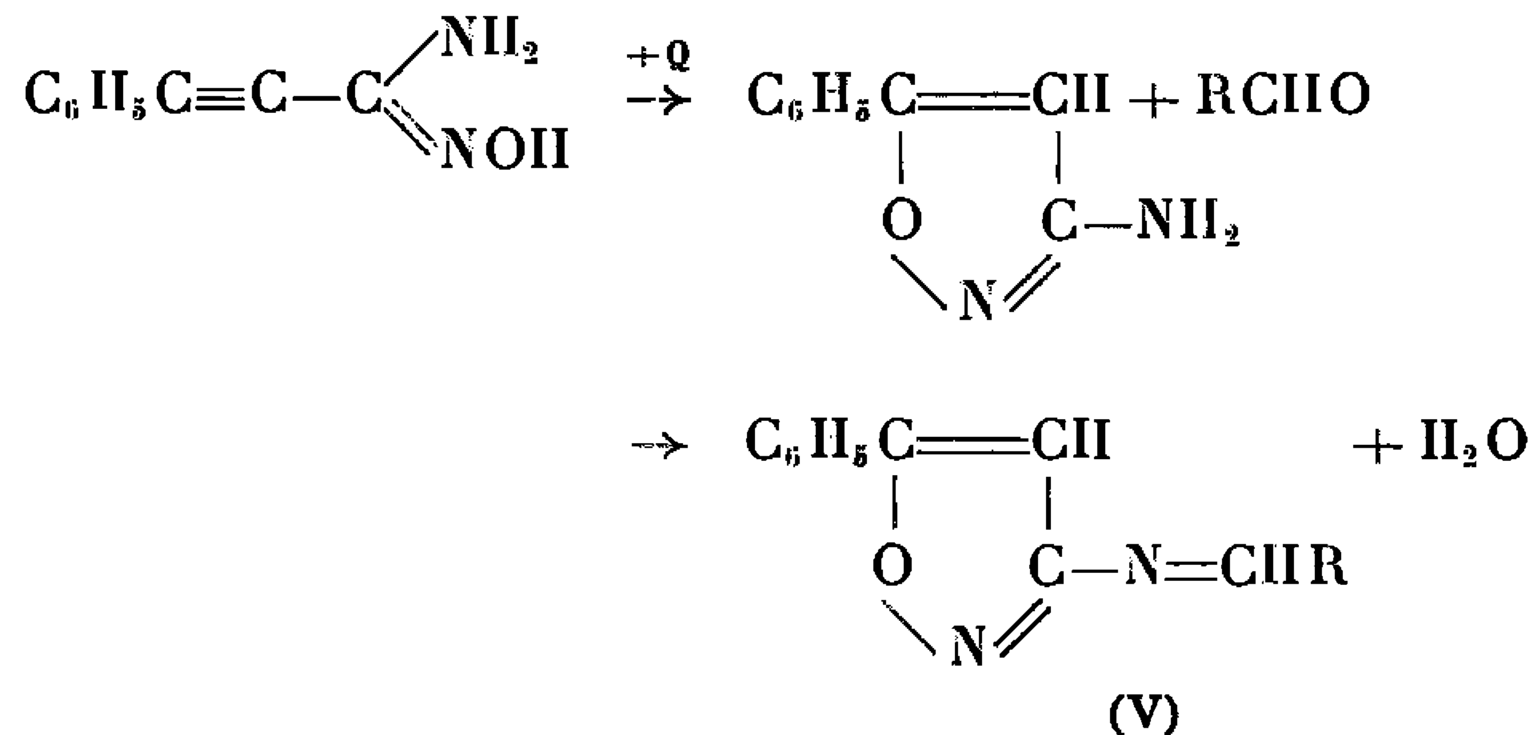


Ces dérivés N-acylés ont été préparés par d'autres voies ([4]). Néanmoins, nous avons pu obtenir des dérivés acétyléniques (IV) de l'oxadiazole-1.2.4, en chauffant les (O-acyl) phénylpropiolamidoximes dans l'acide acétique pur.

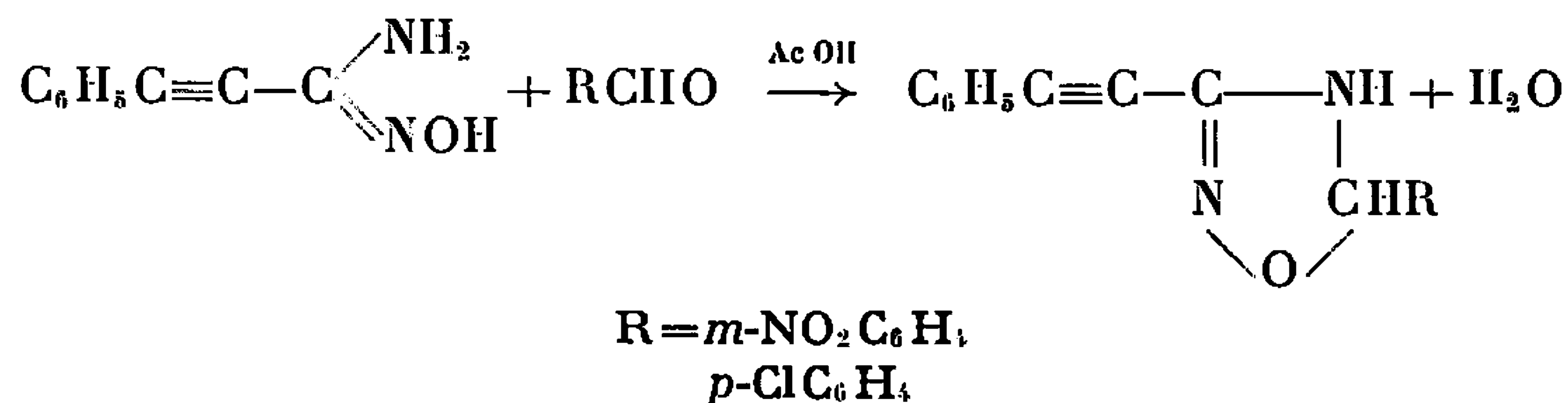


Les spectres d'absorption infrarouge de ces composés, en solution dans le tétrachlorure de carbone, montrent bien la bande $\nu(C\equiv C)$ vers 2 230 cm^{-1} ; d'autre part, on observe l'apparition, dans le spectre des solides, de bandes intenses, à 1350 cm^{-1} et vers 700 cm^{-1}, dues au noyau oxadiazole ([5]).

C. ACTION DES ALDÉHYDES. — Les amidoximes à fonction simple réagissent à chaud sur les aldéhydes en donnant des dérivés de la H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 ([6]). Dans les mêmes conditions, la phénylpropiolamidoxime donne, avec les aldéhydes aromatiques R—CHO (R=*m*-$NO_2C_6H_4$, C_6H_5), des composés (V) dont l'hydrolyse acide conduit à l'amino-3 phényl-5 isoxazole. Le schéma de réaction pourrait être le suivant, si l'on admet que la vitesse de cyclisation de l'amidoxime en amino-3 isoxazole est plus grande que celle de formation de l'oxadiazoline-1.2.4 :



Si l'on opère à température ordinaire, dans l'acide acétique, on obtient alors, les dérivés acétyléniques de la H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 (VI) :



Les spectres d'absorption infrarouge de ces composés en solution dans le tétrachlorure de carbone montrent bien les bandes $\nu(C\equiv C)$ à 2 227 cm^{-1} et $\nu(NH)$ vers 3 410 cm^{-1}.

PARTIE PRÉPARATIVE. — 1° *O-acyl-phénylpropiolamidoxime* (II) : On ajoute lentement et en agitant 0,02 mole d'anhydride d'acide dissous dans 5 ml d'éther anhydre à 0,02 mole de (I) dissous dans 5 ml d'éther anhydre; le précipité obtenu, filtré, est recristallisé plusieurs fois dans le benzène.

$R—CH_3$, F 120°C. Analyse : $C_{11}H_{10}N_2O_2$, calculé %, C 65,40; H 4,99; N 13,87; O 15,84; trouvé %, C 65,20; H 5,05; N 13,85; O 15,73.

$R—C_6H_5$, F 151°C. Analyse : $C_{16}H_{12}N_2O_2$, calculé %, C 72,79; H 4,58; N 10,61; O 12,12; trouvé %, C 72,83; H 4,88; N 10,46; O 12,03.

2° *Acétamido-3 et benzamido-3 phényl-5 isoxazole* (III) : On chauffe pendant 5 mn, légèrement au-dessus de son point de fusion, 0,01 mole de (II). On refroidit; le solide obtenu est recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol.

$R—CH_3$, F 204°C. Analyse : $C_{11}H_{10}N_2O_2$, calculé %, C 65,40; H 4,99; N 13,87; O 15,84; trouvé %, C 65,06; H 5,25; N 13,93; O 15,62.

$R—C_6H_5$, F 185°C. Analyse : $C_{16}H_{12}N_2O_2$, calculé %, C 72,79; H 4,58; N 10,61; O 12,12; trouvé %, C 72,79; H 4,63; N 10,59; O 12,11.

3° *Phényl éthynyl-3 phényl-5 et phényl éthynyl-3 méthyl-5 oxadiazole-1.2.4* : On dissout 0,01 mole de (II) dans 10 ml d'acide acétique. On chauffe au bain-marie durant 4 h. On refroidit et on dilue à l'eau. Le précipité obtenu est recristallisé dans le benzène. Au cours des recristallisations, on recueille un peu d'acétamido-3 (ou benzamido-3) phényl-5 isoxazole.

$R—CH_3$, F 65°C. Analyse : $C_{11}H_8N_2O$, calculé %, C 71,80; H 4,38; N 15,23; O 8,70; trouvé %, C 71,92; H 4,48; N 15,22; O 8,90.

$R—C_6H_5$, F 127-128°C. Analyse : $C_{16}H_{10}N_2O$, calculé %, C 78,11; H 4,10; N 11,39; trouvé %, C 77,56; H 4,27; N 11,49.

4° *Benzylidène amino-3, phényl-5 isoxazole et m-*NO_2 *benzylidène amino-3 phényl-5 isoxazole* (V) : On mélange 0,01 mole d'aldéhyde et 0,01 mole de (I). On chauffe 1 h au bain-marie sans solvant ou 4 à 5 h dans 20 ml de benzène; le produit obtenu est recristallisé dans le benzène.

$R—C_6H_5$, F 140°C. Analyse : $C_{16}H_{12}N_2O$, calculé %, C 77,48; H 4,88; N 11,30; O 6,45; trouvé %, C 77,63; H 4,85; N 11,18; O 6,80.

$R—m\text{-}NO_2C_6H_4$, F 202°C. Analyse : $C_{16}H_{11}N_3O_3$, calculé %, C 65,58; H 3,78; N 14,34; O 16,38; trouvé %, C 65,57; H 3,90; N 14,50; O 16,23.

5° *Phényl-éthynyl-3, m-*NO_2 *phényl-5 H-4.5, oxadiazoline-1.2.4 et phényl-éthynyl-3, p-Cl phényl-5, H-4.5, oxadiazoline-1.2.4* (VI) : On mélange 0,01 mole de (I) et 0,01 mole d'aldéhyde dans 10 ml d'acide acétique; on laisse reposer 1 h. On recristallise dans le benzène.

$R—m\text{-}NO_2C_6H_4$, F 138°C. Analyse : $C_{16}H_{11}N_3O_3$, calculé %, C 65,58; H 3,78; N 14,34; O 16,38; trouvé %, C 65,41; H 3,87; N 14,53; O 16,49.

R—p-ClC$_6$H$_4$, F 128° C. Analyse : $C_{16}H_{11}ClN_2O$, calculé %, C 67,97; H 3,92; N 9,92; O 5,66; Cl 12,55; trouvé %, C 68,20; H 3,79; N 9,76; O 5,78; Cl 12,59.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) L. Lopez et J. Barrans, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 557.
(2) F. Tiemann, *Ber.*, 17, 1884, p. 1689.
(3) F. Tiemann et P. Kruger, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 1685.
(4) B. Tornetta, *Ann. Chim.* (Italie), 53, n° 3, 1963, p. 253-261.
(5) J. Barrans, *Thèse* (*Ann. Fac. Se, Toulouse*, 7, 1962).
(6) F. Tiemann, *Chem. Ber.*, 22, 1889, p. 2412.

(*Laboratoire Chimie M.P.C. IV, Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de la pyrolyse du carbonate de calcium en enceinte isotherme, dans le vide ou dans un courant d'azote.* Note (*) de M. **Jean-Paul Auffredic**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une étude récente [(1), (2)], il a été montré expérimentalement que la température Celsius θ aux points d'un cube de marbre atteints par la décomposition à l'instant t quand celui-ci est placé en enceinte isotherme, dans le vide entretenu ou en courant d'azote, suit la loi

$$\theta = A + Bt + Ct^2. \quad (1)$$

D'autre part, si m désigne la masse de carbonate non décomposé à l'instant t et m_0 sa masse initiale, la fraction de matière non décomposée $x = m/m_0$ obéit de façon très précise à la loi

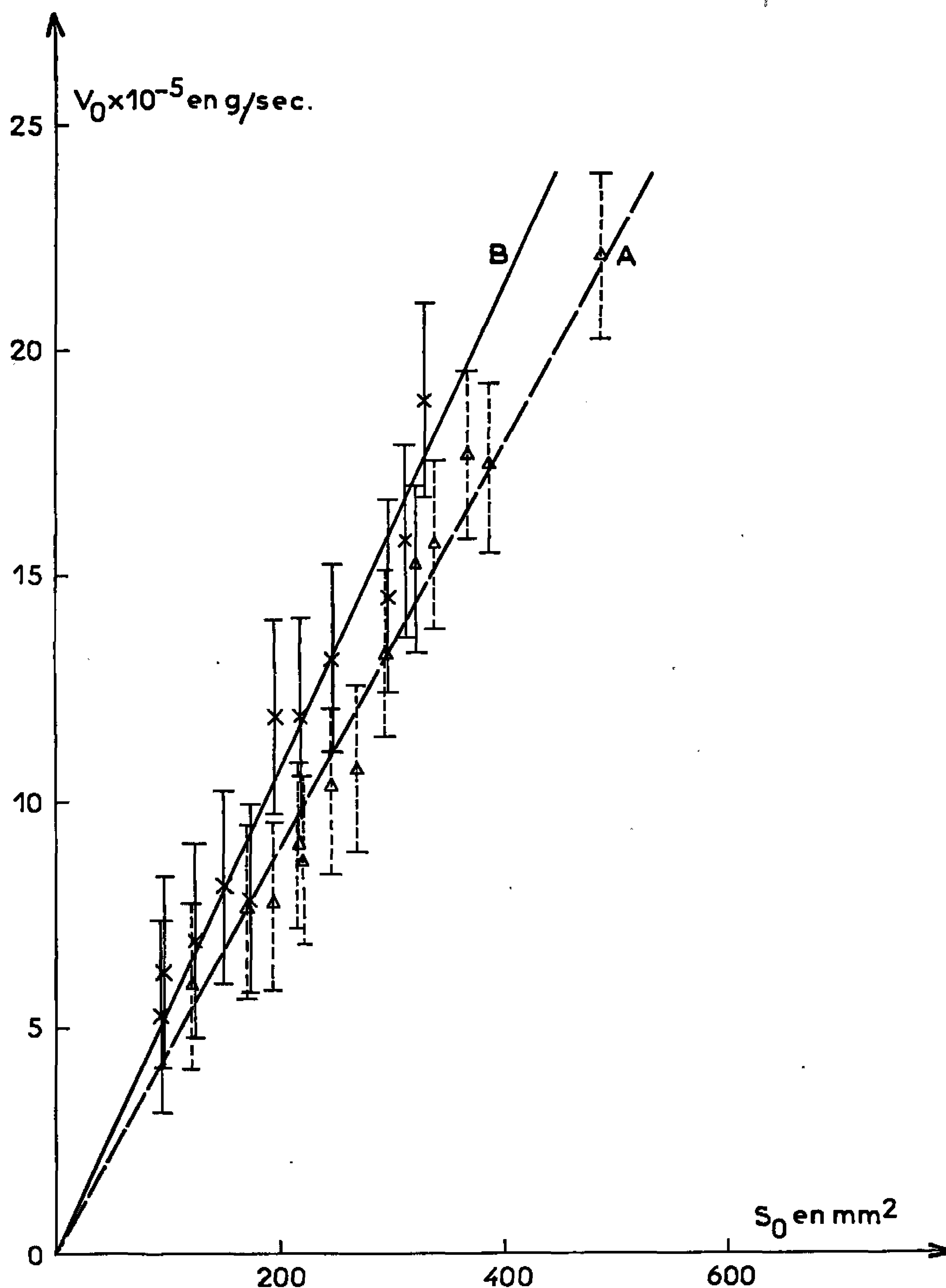
$$1 - x^{\frac{1}{3}} = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3. \quad (2)$$

Dans les équations (1) et (2), les coefficients A, B, C, α, β, γ sont des constantes pour un cube donné, à une température donnée de l'enceinte isotherme. Nous allons montrer que ces deux équations empiriques sont liées de manière assez simple, par le faible écart de température existant entre la surface du cube et les points atteints par la décomposition, grâce à la loi d'Arrhénius.

En enceinte isotherme, la vitesse initiale de décomposition v_0 est directement proportionnelle à l'aire initiale S_0 des cubes de marbre, conformément à l'équation

$$v_0 = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{t=0} = kS_0. \quad (3)$$

La figure représente, en effet, les variations linéaires de v_0 exprimé en $g.s^{-1}$ en fonction de S_0 exprimé en millimètres carrés, pour deux séries d'expériences réalisées avec des cubes de marbre blanc, soit dans le vide entretenu à la température Celsius $\theta_1 = 700°C$ (droite A), soit dans un courant d'azote à la température Celsius $\theta_2 = 800°C$ (droite B). Les coefficients angulaires k des deux droites A et B valent respectivement $k_1 = 0{,}04511 \cdot 10^{-5}$ et $k_2 = 0{,}05389 \cdot 10^{-5}$. Ils ont été calculés par la méthode des moindres carrés et l'intervalle de confiance avec lequel v_0 peut être calculé au moyen de l'équation (3) vaut respectivement $\sigma_1 = \pm 1{,}8552 \cdot 10^{-5}$ et $\sigma_2 = 2{,}1508 \cdot 10^{-5}$, au seuil de probabilité 0,05.



Variations de la vitesse initiale v_0 en fonction de l'aire initiale S_0 de la surface de divers échantillons cubiques de marbre blanc. La courbe A est relative à des pyrolyses effectuées dans le vide et la courbe B, à des thermolyses effectuées dans un courant d'azote.

Comme l'ont constaté tous les auteurs antérieurs, la vitesse initiale v_0 obéit parfaitement à la loi d'Arrhénius :

$$v_0 = A_1 e^{-\frac{E}{RT_0}}, \tag{4}$$

dans laquelle A_1 désigne une constante, E, l'énergie d'activation, R, la constante des gaz parfaits et T_0, la température absolue de pyrolyse à l'instant initial $t = 0$. L'énergie d'activation est obtenue expérimentalement par la pente de la droite représentant $\log v_0$ en fonction de $1/T$: elle

vaut $E_1 = 36\,940$ cal ou $E_2 = 37\,950$ cal selon que la thermolyse est effectuée dans le vide ou dans un courant d'azote.

Les équations (3) et (4) donnent la valeur du coefficient k :

$$k = \frac{A_1}{S_0} e^{-\frac{E}{RT_0}}. \tag{5}$$

L'équation (4) devient alors, en posant $K = A_1/S_0$ pour simplifier :

$$v_0 = -\left(\frac{dm}{dt}\right)_{t=0} = KS_0 e^{-\frac{E}{RT_0}}. \tag{6}$$

Ce résultat peut être étendu à un instant quelconque t à condition de remplacer l'aire initiale S_0 et la température initiale T_0 respectivement par l'aire S du noyau de carbonate intact et la température absolue T relatives à l'instant t. On trouve alors une vitesse de décomposition v à l'instant t donnée par l'équation suivante :

$$v = -\frac{dm}{dt} = KSe^{-\frac{E}{RT}}. \tag{7}$$

La proportionnalité de v et de S implique que dm soit proportionnel à la quantité de chaleur absorbée par le noyau intact de carbonate dans l'intervalle de temps dt, comme l'ont admis de nombreux auteurs antérieurs pour des cinétiques hétérogènes de même type [(3), (4), (5) et (6)].

Dans notre cas particulier, la température absolue T vaut

$$T = \theta + 273 = 273 + A + Bt + Ct^2. \tag{8}$$

D'autre part, dans l'exponentielle d'Arrhénius, on peut remplacer la fonction $y = -1/T$ par son développement en série de Taylor à partir de la valeur initiale $T = T_0$ en le limitant à ses deux premiers termes :

$$y = -\frac{1}{T_0} + \frac{T - T_0}{T_0^2}, \tag{9}$$

car les écarts maximaux $T - T_0$ observés peuvent être considérés comme suffisamment petits devant T_0, au moins en première approximation [(1), (2)]. Il vient alors toutes réductions faites :

$$v = -\frac{dm}{dt} = kSe^{\frac{E(T-T_0)}{RT_0^2}}. \tag{10}$$

L'exponentielle de l'équation (10) peut être développée en série, limitée, en première approximation aux deux premiers termes de sorte que cette équation prend la forme suivante :

$$v = -\frac{dm}{dt} = kS\left[1 + \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0)\right]. \tag{11}$$

Or, $T - T_0 = \theta - \theta_0$ de sorte que $T - T_0 = A + Bt + Ct^2 - \theta_0$. D'autre part, comme nous l'avons déjà remarqué (1), si un bloc cubique d'arête

initiale $2a_0$ donne un noyau cubique intact d'arête $2a$, de masse volumique ρ et de masse m à l'instant t, on établit aisément la relation $S = 6m^{2/3}\rho^{-2/3}$.

L'équation (11) peut finalement s'écrire

$$(12) \qquad -m^{-\frac{2}{3}}\,dm = 6k\rho^{-\frac{2}{3}}\left[1 + \frac{E}{RT_0^2}(A + Bt + Ct^2 - \theta_0)\right]dt.$$

En intégrant cette équation différentielle depuis l'instant initial où $t = 0$ et $m = m_0$ jusqu'à l'instant t, on obtient immédiatement

$$(13) \qquad m_0^{\frac{1}{3}} - m^{\frac{1}{3}} = 2k\rho^{-\frac{2}{3}}\frac{E}{RT_0^2}\left[\left(A - \theta_0 + \frac{RT_0^2}{E}\right)t + \frac{Bt^2}{2} + \frac{Ct^3}{3}\right].$$

En divisant les deux membres de cette équation par $m_0^{1/3}$, on fait apparaître $x = m/m_0$, et l'on retrouve l'équation (2) avec des coefficients convenablement choisis.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) J.-P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 457.
(2) J.-P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 652.
(3) J. E. Conley, *J. E. Am. Inst. Mines Met. Engrs. Tech.*, 1939, p. 1037.
(4) P. Vallet et A. Richer, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1020.
(5) G. Urbain et C. Boulanger, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 1246.
(6) N. Mauras, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 48, 1959, p. 260.

*(Laboratoire de Chimie générale A,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc, Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)*

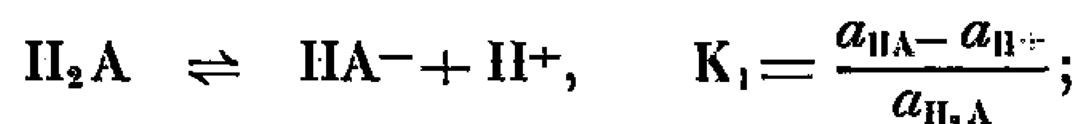
CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes de dissociation de quelques acides dicarboxyliques aliphatiques en solvant mixte eau-éthanol.* Note (*) de Mme **Gisèle Bonhomme** et Mlle **Marie-Louise Dondon**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes de dissociation de ces acides ont été déterminées par potentiométrie pour des teneurs en éthanol de 20, 40, 60 et 80 % en poids. Les résultats acquis permettent de souligner la variation régulière de la dissociation avec le nombre n d'atomes de carbone dans la chaîne d'une part, avec la teneur c en solvant organique d'autre part.

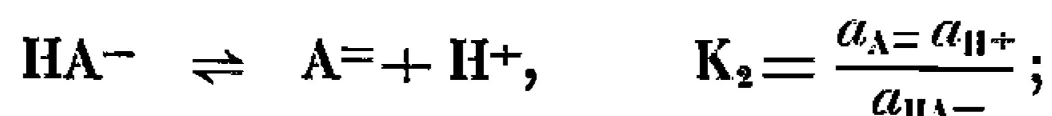
Reprenant, avec une technique très améliorée, des mesures déjà faites il y a quelques années [1], nous avons étudié des solutions d'acides dicarboxyliques aliphatiques de formule générale $COOH-(CH_2)_n-COOH$ pour n variant de 3 à 11 dans les mélanges eau-éthanol.

Le rapport des deux constantes de dissociation de ces acides étant généralement inférieur à 100, il s'avère indispensable de recourir, dans l'interprétation des courbes de titrage par une base forte, à une méthode faisant intervenir simultanément la neutralisation des deux fonctions acides.

Nous avons utilisé la méthode proposée par Speakman [2] pour déterminer les constantes K_1 et K_2 correspondant aux équilibres suivants :



$$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+, \qquad K_1 = \frac{a_{HA^-}\, a_{H^+}}{a_{H_2A}};$$



$$HA^- \rightleftharpoons A^= + H^+, \qquad K_2 = \frac{a_{A^=}\, a_{H^+}}{a_{HA^-}};$$

K_1 et K_2 sont exprimées dans l'échelle des molalités.

Le pH est mesuré à l'aide du couple électrode de verre-électrode au calomel relié à un pH mètre « Radiometer 4 ». L'électrode au calomel est remplie avec une solution saturée en KCl et en calomel dans le solvant considéré.

Tableau I.

c......	0. (autres auteurs)		0. ε = 78,3 X = 0.		20. ε = 67,0. X = 0,089.		40. ε = 55,0. X = 0,207.		60. ε = 43,4. X = 0,370.		80 ε = 32,8. X = 0,610.	
n.	pK_1.	pK_2.	pK_1.	pK_2.	pK_1.	pK_2.	pK_1.	pK_2.	pK_1.	pK_2.	pK_1.	pK_2.
3...	4,34 4,34	5,43 (4) 5,42 (5)	4,32	5,46	4,73	5,85	5,22	6,37	5,89	7,22	6,70	8,25
4...	4,43	5,43 (6)	4,43	5,47	4,89	5,92	5,38	6,44	6,01	7,15	6,84	8,23
5...	4,48	5,43 (5)	4,46	5,48	4,94	5,97	5,48	6,52	6,15	7,25	6,95	8,28
6...	4,52	(5)	4,50	5,47	5,01	6,05	5,58	6,51	6,18	7,30	6,98	8,30
7...	4,55	5,42 (5)	4,55	5,43	5,05	6,01	5,64	6,57	6,29	7,17	6,95	8,24
8...	–	–	–	–	–	–	5,76	6,58	6,21	7,40	7,02	8,30
10...	–	–	–	–	–	–	5,69	6,60	6,19	7,16	7,04	8,14
11...	–	–	–	–	–	–	5,81	6,54	6,16	7,12	7,04	8,19

Les mélanges de solvant sont obtenus par pesée d'éthanol et d'eau de conductivités respectivement inférieures à 2.10^{-7} et $1.10^{-6}\ \Omega.cm^{-1}$; leur concentration pondérale en alcool est c, la fraction molaire de ce dernier est X; ε est leur constante diélectrique.

Toutes les mesures sont effectuées à 25°C sous atmosphère d'azote.

Les solutions tampons proposées par Bates ([3]) pour les mélanges eau-éthanol permettent un étalonnage précis.

Les résultats sont groupés dans le tableau I.

Nous n'avons pu déterminer dans l'eau et le mélange à 20 % en éthanol les constantes des acides en C_{10}, C_{12} et C_{13} du fait de la faible solubilité de ces derniers dans ces milieux.

La première colonne 0 du tableau indique les valeurs obtenues dans l'eau par d'autres auteurs. Elles sont très voisines des nôtres.

Les pK mesurés dans les mélanges de solvant diffèrent assez peu de ceux déjà observés ([1]) lorsque la quantité de solvant organique est faible. L'écart devient notable dans le solvant à 80 % d'alcool.

Dans chacun des solvants étudiés, la différence $\Delta pK = pK_2 - pK_1$ décroît régulièrement lorsque croît le nombre d'atomes de la chaîne, résultat attendu si l'on pense à une transmission des effets inductifs par la chaîne ou à l'influence d'une charge électrique à distance variable du groupe COOH. Il semblerait toutefois, pour autant que le petit nombre de nos déterminations permette de l'affirmer, que la valeur ΔpK croisse à nouveau pour une valeur voisine de 10; ceci nous conduirait à postuler la prépondérance en solution de conformations linéaires pour les premiers acides et de chaînes plus ou moins repliées pour les derniers.

Si l'on porte soit pK_1, soit pK_2 en fonction de la fraction molaire en éthanol, les courbes obtenues sont approximativement linéaires, du moins pour des teneurs en éthanol inférieures à 60 % en poids. Il n'en est pas de même pour une représentation en fonction de $1/\varepsilon$, ce qui confirme l'opinion généralement admise actuellement que la variation de K avec le solvant ne peut être expliquée au moyen des seuls effets électrostatiques.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

([1]) M. L. Dondon, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 290 et 304.
([2]) J. C. Speakman, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 855.
([3]) R. G. Bates, M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.
([4]) W. L. German et A. I. Vogel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1546.
([5]) R. Gane et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2153.
([6]) J. Jones et F. G. Soper, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 133.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 17, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — *Étude par spectrométrie de masse de la ré-ionisation d'un faisceau de particules produites par neutralisation d'ions.* Note (*) de MM. **Roger Lavertu**, **Michel Catté**, **André Pentenero** et **Pierre Le Goff**, présentée par M. Maurice Letort.

Un faisceau de particules neutres rapides est obtenu par neutralisation d'un faisceau d'ions (500-3 000 eV) lors de la traversée d'une cible gazeuse. On étudie la ré-ionisation de ces particules lors des collisions subies dans une deuxième cible gazeuse. On détermine par spectrométrie de masse la nature, l'énergie des particules résultant de ces processus ainsi que le rendement de la ré-ionisation.

1. Appareillage. — Pour étudier les particules neutres rapides produites lors de la collision d'ions avec des molécules neutres, l'un de nous [1] a réalisé un appareil (*figure.*) constitué de :

— une source S à électrons oscillants [2] produisant un faisceau intense d'ions positifs (10^{13} particules.$cm^{-2}.s^{-1}$ et 10^{-7} A) accélérés sous 500 à 3 000 eV;

— une chambre de neutralisation II (longueur L = 9,1 cm) dans laquelle le faisceau traverse une cible gazeuse et d'où ressort un faisceau mêlé d'ions et de particules neutres;

— un couple de plaques déviatrices C à l'entrée de III qui sert à éliminer les ions du faisceau;

— une deuxième cible gazeuse dans la chambre III (L = 33 cm), où le faisceau de particules neutres (10^{12} particules.$cm^{-2}.s^{-1}$) est partiellement ré-ionisé.

— une multiplicatrice électronique est placée, soit en position A où elle mesure l'intensité globale du faisceau, soit en position B, à la suite d'un électro-aimant déviateur, où elle permet d'analyser la nature et l'énergie des ions extraits de la source ou produits dans l'une ou l'autre chambre d'échange (spectromètre de masse : tube de Veeco GA-4).

Dans la suite du texte, nous utiliserons des formules symboliques du type $\vec{N_2}$.Ne.A pour caractériser une expérience pour laquelle N_2 est introduit dans S, Ne dans II et A dans III.

Ce processus de ré-ionisation a jusqu'à présent été étudié, soit par mesure du courant d'électrons produits [3], soit par mesure du courant d'ions dans le cas particulier de H et H_2 à des énergies nettement plus élevées (6 à 120 keV) [4].

2. Analyse des particules ré-ionisées. — L'étude au spectromètre de masse permet de déterminer les masses vraies ou apparentes des divers ions qui apparaissent dans le système :

— les ions primaires sortant de la source;

— les ions résultant de la dégradation dans II;

— les ions résultant de la ré-ionisation dans III;

— les ions résultant d'une dégradation ionisante dans III.

3. Pertes d'énergie cinétique dans les collisions. — La somme des énergies cinétiques perdues par une particule au cours de sa traversée des deux cibles est déterminée en mesurant le supplément ΔV d'énergie initiale fournie à l'ion primaire pour obtenir la même déviation de la particule ré-ionisée à champ magnétique constant.

Pour l'ion N_2^+ formé dans les trois systèmes $\vec{N}_2.N_2.N_2$-$\vec{N}_2.N_2.A$ et $\vec{N}_2.A.A$ nous avons obtenu une même valeur de ΔV, soit $\Delta V = 23 \pm 2$ eV indépendant de l'énergie initiale entre 800 et 1500 eV.

Pour les ions CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+, CH^+ dans le cas du méthane ΔV est également de cet ordre de grandeur. L'étude détaillée de ces pertes d'énergies qui sont un peu supérieures aux énergies d'ionisation correspondantes sera effectuée ultérieurement.

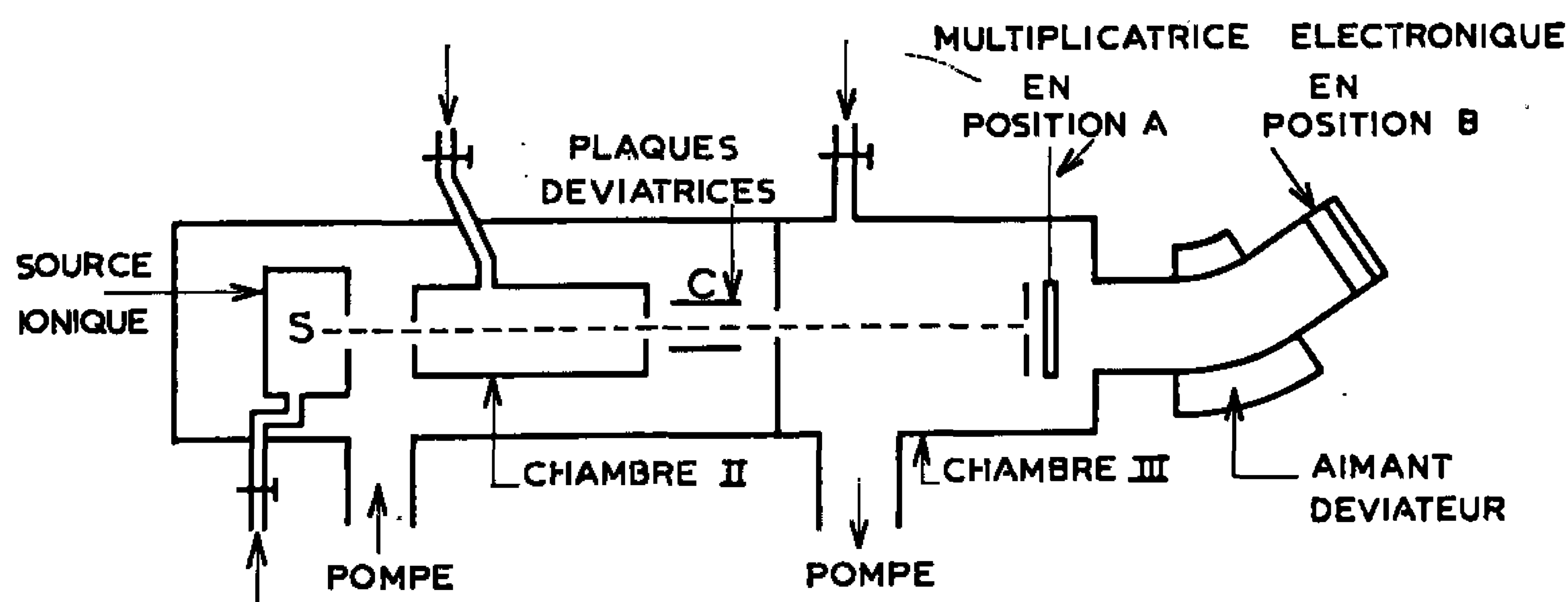


Schéma de principe de l'appareil.

4. Rendement de ré-ionisation. — Quand la multiplicatrice électronique est placée sous l'impact direct du faisceau (position A), on peut mesurer l'intensité du faisceau de particules neutres, grâce à l'émission électronique secondaire résultant de leur énergie cinétique. On peut en effet admettre ([3]) que ce taux d'émission secondaire est du même ordre de grandeur que celui des ions de même masse et de même énergie. Ainsi, on peut évaluer l'ordre de grandeur du *rendement de ré-ionisation* défini comme le rapport du nombre de particules ré-ionisées au nombre de particules neutres incidentes. On a trouvé :

10^{-4} pour les ions N_2^+ produits dans le système $\vec{N}_2.N_2.N_2$;

10^{-2} pour les ions H_2^+ produits par le système $\vec{H}_2.H_2.N_2$.

Ces valeurs correspondraient à des sections efficaces de l'ordre de 10^{-19} et 10^{-17} cm^2; il s'agit donc de réactions 10 à 1000 fois moins efficaces que les échanges de charge $\overrightarrow{\text{ions}}$-molécules.

5. Conclusion. — Nous proposons ici une méthode expérimentale relativement simple et directe d'étude des processus de neutralisation d'ions et de ré-ionisation de ces particules neutres rapides par collision avec d'autres molécules.

Cette méthode permet notamment :

— d'analyser la nature et l'énergie des ions formés;

— de mesurer le rendement de ré-ionisation;

— de mesurer les pertes d'énergie des particules au cours de ces processus.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

([1]) R. LAVERTU, à paraître, 1966.

([2]) A. T. FINKELSTEIN, *Rev. Sc. Instr.*, 11, 1940, p. 94.

([3]) H. C. HAYDEN et N. G. UTTERBACK, *Phys. Rev.*, 135 A, 1964, p. 1575.

([4]) G. W. MC CLURE, *Phys. Rev.*, 134 A, 1964, p. 1226.

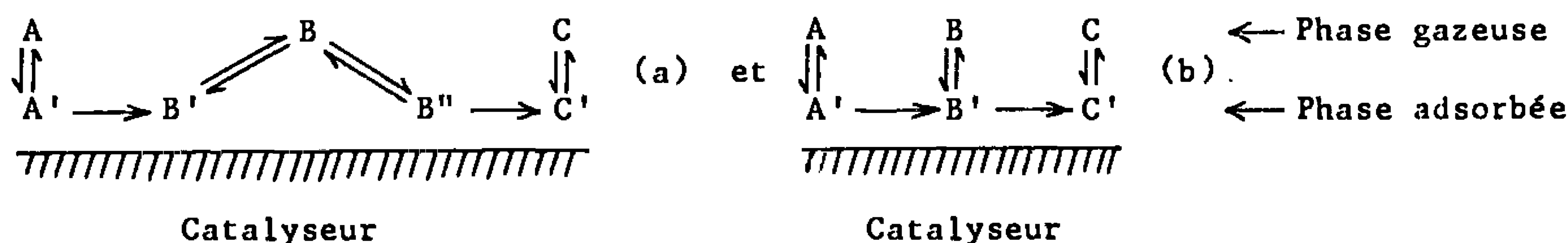
([5]) U. A. ARIFOV et coll., *Sov. Phys. Dokl.*, 7, 1962, p. 209; D. B. MEDVED et coll., *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 2086; d'après M. KAMINSKY, *Atomic and Ionic Impact phenomena on metal surfaces*, Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1965, p. 301.

(*Centre de Cinétique physicochimique du C. N. R. S.*
et *École des Industries Chimiques,*
Université de Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CATALYSE. — *Choix d'un schéma réactionnel pour l'oxydation catalytique d'une oléfine en acide ou anhydride carboxylique.* Note (*) de MM. **Pierre Boutry** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Paul Pascal.

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'oxydation catalytique de l'éthylène en acide acétique et du butène en anhydride maléique, ne peuvent être interprétés suivant un schéma réactionnel consécutif classique mais justifient l'utilisation d'un schéma dans lequel les intermédiaires réels interviennent en phase adsorbée et peuvent évoluer parallèlement vers le produit final ou vers des intermédiaires fictifs en phase gazeuse.

L'établissement du schéma réactionnel pour l'oxydation catalytique d'un hydrocarbure doit nécessairement comporter des étapes d'adsorption et désorption, permettant les passages entre phases gazeuse et adsorbée, et, en outre, faire intervenir une suite de transformations impliquant des produits intermédiaires pour satisfaire au principe de moindre changement de structure. Deux types de schémas satisfont à ces conditions (en envisageant pour simplifier un seul intermédiaire) :



Le premier schéma présente un processus consécutif dans lequel intervient un intermédiaire moléculaire en phase gazeuse; on peut l'exploiter de façon classique ([1]) selon le schéma simplifié $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Le second présente un processus consécutif dans lequel l'intermédiaire réel intervient en phase adsorbée et n'apparaît en phase gazeuse (intermédiaire fictif) que par une réaction parallèle de désorption (et d'adsorption) : schéma du type « rateau », ce qui revient à supposer que $B' \equiv B''$.

Nous avons cherché à déterminer le schéma valable dans le cas de l'oxydation de l'éthylène en acide acétique sur le catalyseur Pd, V_2O_5 sur α Al_2O_3. Les figures 1 et 2 montrent les évolutions des concentrations en fonction du temps de contact ou de la conversion et mettent en évidence l'apparition de l'intermédiaire réel ou fictif acétaldéhyde (B); on constate que la sélectivité de formation d'acide acétique ([C]/1 — [A]) augmente avec la conversion. Nous représenterons les concentrations en phase gazeuse ou adsorbée par [A], [B], [A'], ...

Si le schéma (*a*) était valable et B un véritable intermédiaire moléculaire, la courbe de formation de C, en fonction du temps de contact ou de la conversion, devrait avoir une tangente initiale de pente nulle ([1]); ceci est représenté par exemple sur la figure 4 dans le cas d'une expression ciné-

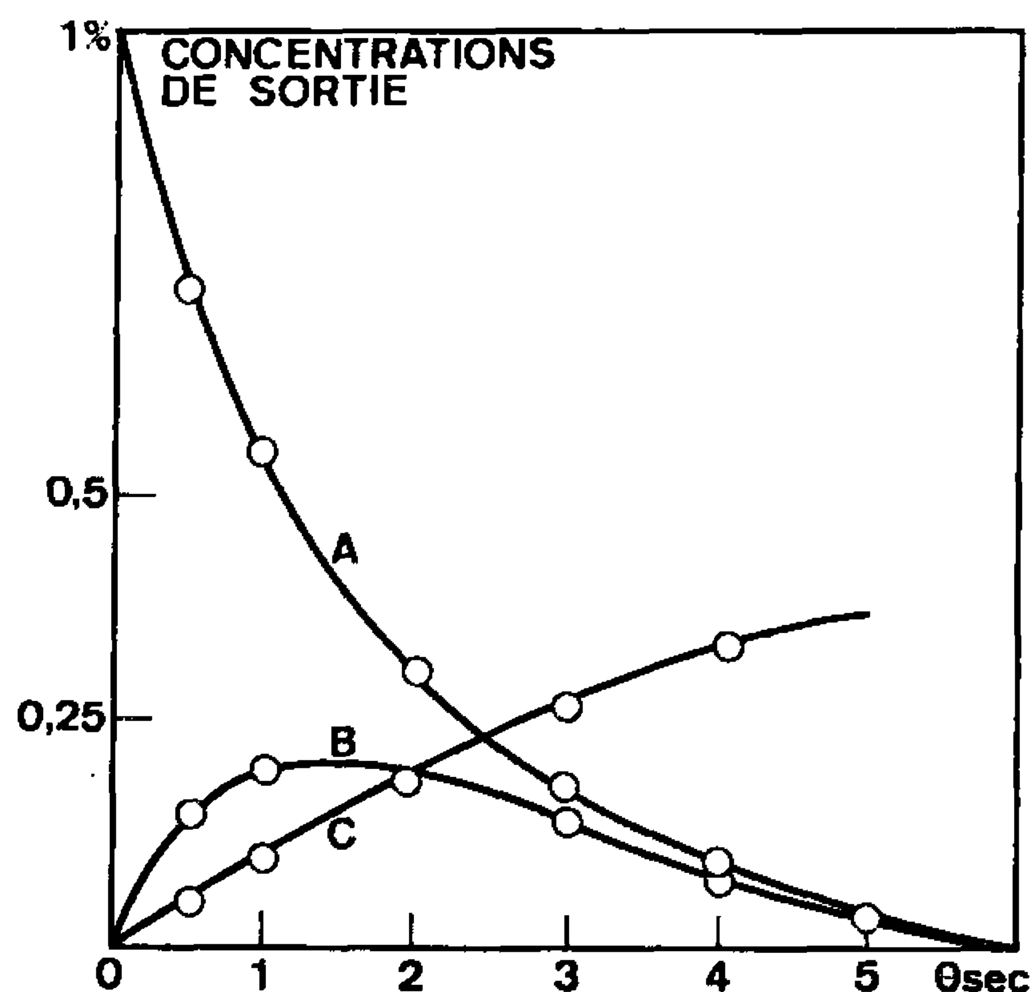


Fig. 1.

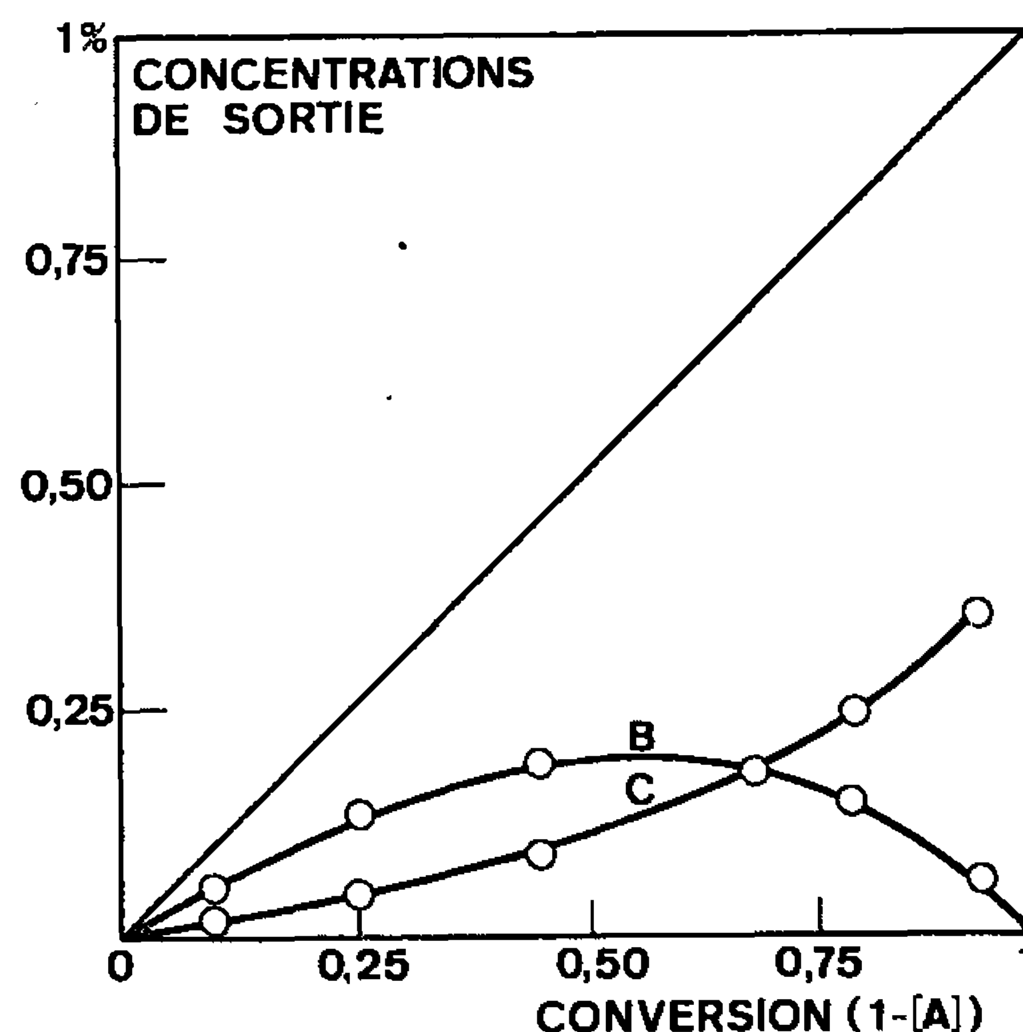


Fig. 2.

Fig. 1. — Oxydation de l'éthylène.
T = 250°C; 1 % C_2H_4; 36 % air, 63 % H_2O.
A, éthylène; B, acétaldéhyde; C, acide acétique.

Fig. 2. — Oxydation de l'éthylène (Conditions de la figure 1.)

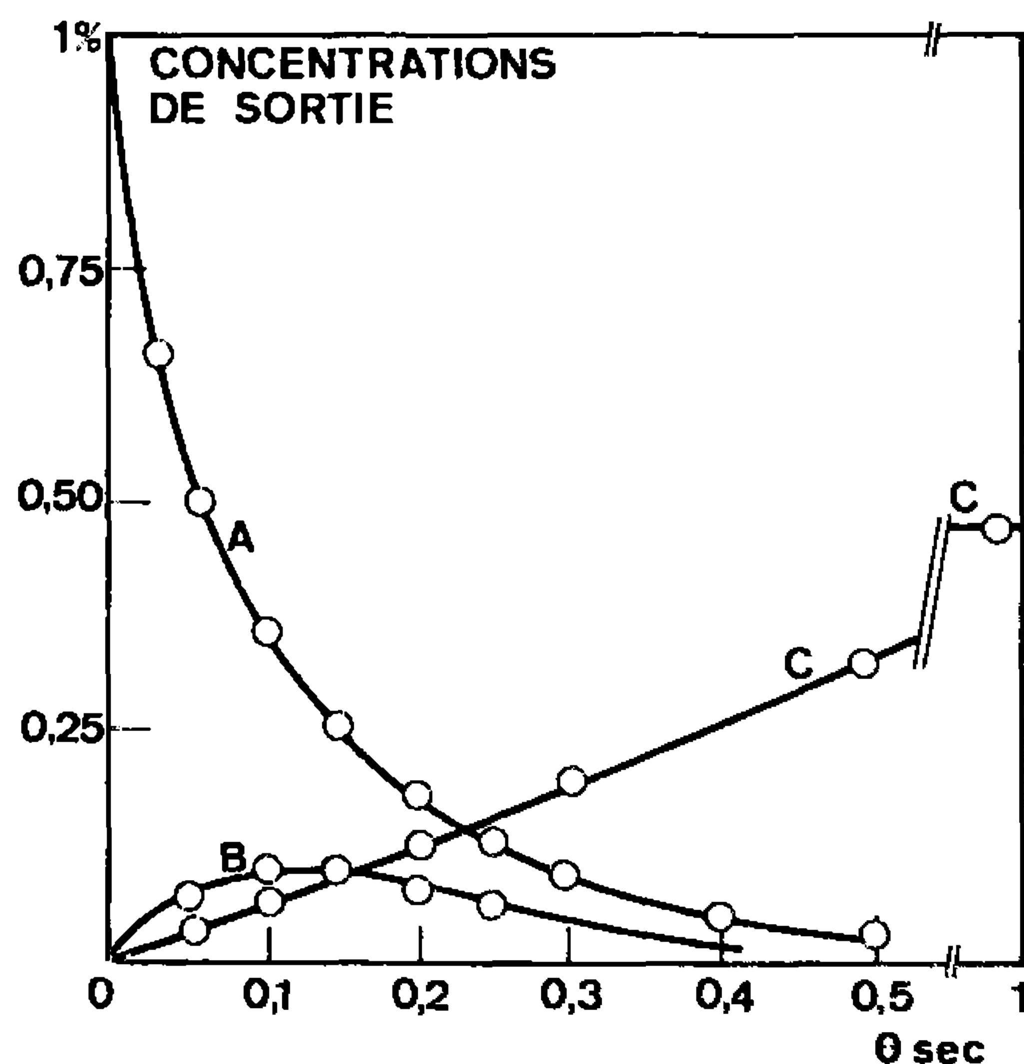


Fig. 3.

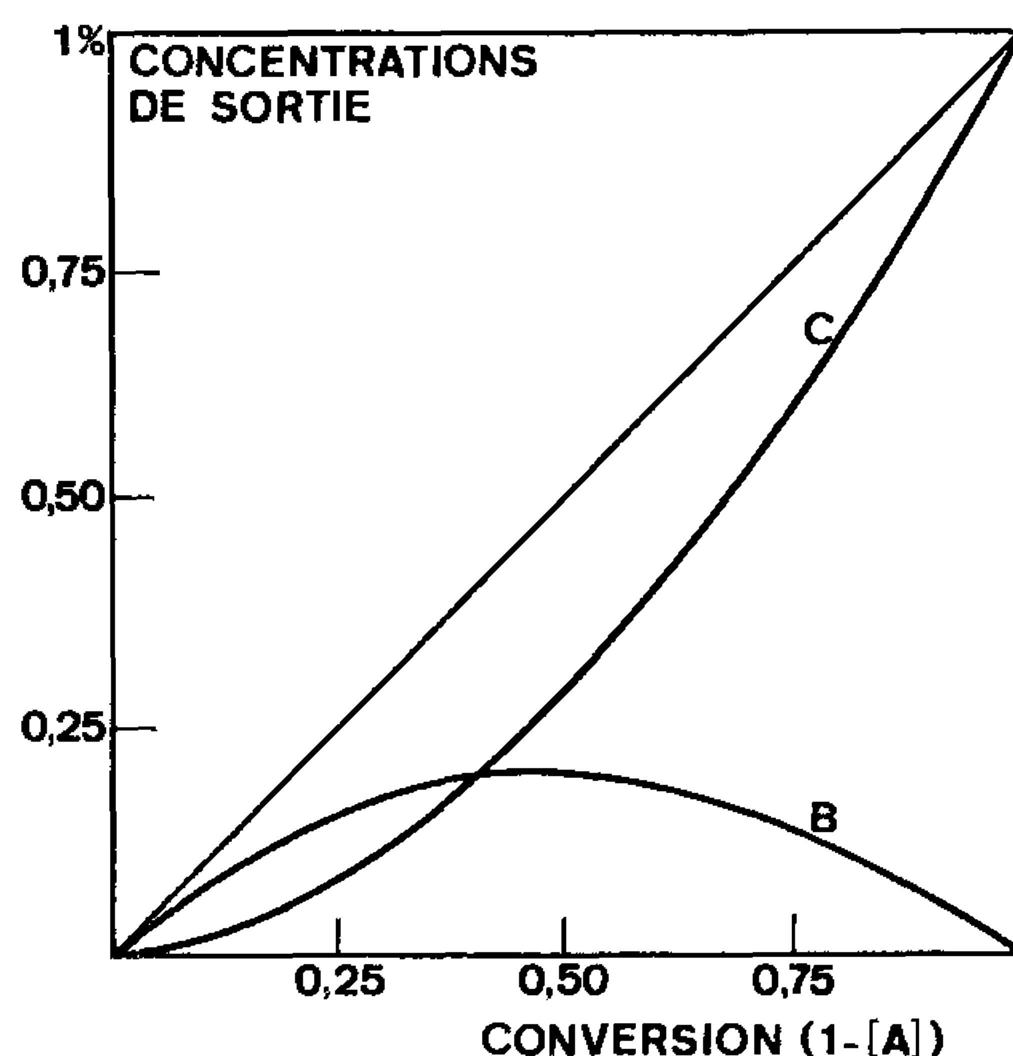


Fig. 4.

Fig. 3. — Oxydation du butène 2 *cis*.
T = 460°C; 1 % C_4H_{10}; 99 % air.

Fig. 4. — Schéma $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$; évolution théorique des concentrations en fonction de la conversion pour $k_2/k_1 = 2,2$.

tique identique pour les deux étapes et avec $k_2/k_1 = 2,2$, pour une raison qui apparaîtra ultérieurement. Cette figure montre par ailleurs que la tangente initiale à la courbe de formation de B a une pente de 0,5. Les résultats expérimentaux infirment ce schéma. En effet :

1. La courbe expérimentale de formation de C présente une tangente de pente finie (selon les variables θ ou conversion), nettement caractérisée,

avec la précision de nos analyses. Corrélativement la tangente initiale de [B], dans la figure 2, a une pente inférieure à 0,5.

2. Dans le cas même d'une certaine imprécision des analyses, dans ce domaine des faibles conversions, l'exploitation cinétique selon le schéma a fourni une valeur de k_2/k_1 incompatible avec le rapport des vitesses d'oxydation de A et B; de la valeur maximale de [B], 20 %, on déduirait en effet, que $k_2/k_1 = 2,2$ (ce qui justifie le choix de cette valeur pour la figure 4) et la vitesse d'oxydation de B devrait être 2,2 fois celle de A; or on a constaté expérimentalement par ailleurs (2) que B s'oxyde légèrement moins vite que A.

Une réaction parasite de dégradation s'effectue sur le catalyseur mais ne modifie pas notre raisonnement, car nous avons montré (2) qu'elle concerne C et non B; elle explique simplement que la concentration de C n'atteigne pas 100 % aux très fortes conversions.

L'exploitation des résultats selon le schéma (*b*) élimine ces contradictions.

— A partir de l'intermédiaire adsorbé B′, sorte de plaque tournante, la formation de B et de C peut s'effectuer de façon directe et parallèle en faisant intervenir des constantes de vitesses appropriées.

— L'existence d'un maximum pour [B] et d'une augmentation de la sélectivité de formation de C en fonction de la conversion s'expliquent aisément. En effet, [B] est évidemment nul au départ puis croît d'abord avec la conversion de par le mécanisme de formation parallèle de B et C à partir de B′. Aux conversions très élevées [B′] tend vers zéro par suite de l'évolution irréversible de la réaction; à partir d'une certaine conversion, B se trouve donc thermodynamiquement en excès par rapport à B′; sa réadsorption l'emporte alors sur sa désorption et la « réserve » de B qui s'était constituée en phase gazeuse diminue pour évoluer vers C′ et C dont la sélectivité de formation augmente.

— La vitesse relative d'oxydation de A et B n'est plus reliée de façon simple à [B] maximal comme pour le schéma (*a*) et constitue une des données expérimentales qui peut servir à déterminer les constantes de vitesse du schéma *b*.

Dans le cas de l'oxydation du butène en anhydride maléique sur catalyseur V_2O_5, P_2O_5 (de faible surface spécifique), l'existence de l'intermédiaire réel ou fictif, butadiène a été mise en évidence selon les résultats présentés dans la figure 3. La valeur finie de la tangente initiale à la courbe de formation de C permet également d'éliminer le schéma (*a*); l'exploitation de la valeur maximale de [B] pour en déduire k_2/k_1, en se basant sur le schéma *a*, est ici plus délicate, quoique possible (3), par suite d'une réaction de dégradation parallèle de A sur le catalyseur; elle fournit également une valeur de k_2/k_1 incompatible avec le rapport des vitesses d'oxydation de A et B vers l'anhydride maléique.

En conclusion, le schéma proposé rend compte de nos résultats expérimentaux et a d'ailleurs été invoqué pour d'autres réactions : reformation,

hydrocraquage ([4]), hydrogénolyse du dicyclopropylméthane ([5]). Dans le cas des oxydations catalytiques, son utilisation n'a pas été envisagée de façon nette par les différents auteurs malgré le caractère consécutif, universellement admis, de ces réactions. Il nous semble qu'en ce cas, son emploi présenterait cependant un intérêt réel pour interpréter certains résultats ou à simple titre d'hypothèse de travail.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

([1]) J. C. Jungers et coll., *Cinétique chimique appliquée*, Éditions Technip, Paris, 1958.
([2]) P. Boutry et R. Montarnal (à paraître).
([3]) M. Ai, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1966.
([4]) C. Clément, M. Derrien et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 919.
([5]) R. Burwell et J. Newham, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1431.

(*Institut Français du Pétrole,*
1, *avenue de Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Études chronoampérométriques et chronopotentiométriques de divers ions métalliques dans l'électrolyte* LiCl-KCl *fondu et solide.* Note (*) de MM. JEAN HLADIK, JEAN-CLAUDE FROMONT et Mme GENEVIÈVE MORAND, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie les caractéristiques électrochimiques des chlorures de mercure, cuivre, cadmium, bismuth, platine et argent, dissous dans l'eutectique LiCl-KCl fondu et solide. On trace les courbes chronoampérométriques et chronopotentiométriques de ces composés sur électrode d'or.

On a étudié précédemment la réduction du nitrate de potassium et de quelques ions métalliques, dans l'eutectique LiCl-KCl fondu et solide [(1), (2)]. On a employé le montage électrique classique à trois électrodes pour l'obtention des résultats suivants; la cellule d'étude est celle déjà décrite (1) dont on rappelle les caractéristiques intéressantes. L'électrode contrôlée est un fil d'or, gainé de verre pyrex, de 1 mm de diamètre, dont seule la section droite est en contact avec l'électrolyte. L'électrode auxiliaire est constituée par le creuset en or dans lequel se trouve le bain fondu ou solide. L'électrode de référence est un fil de platine plongeant dans une solution de $PtCl_2$ 1M. Lors des études en milieu solide le bain est fondu, puis refroidi à la température désirée après chaque tracé de courbe. Les quantités de solutés indiquées sont celles des produits dissous dans 10 g d'eutectique.

1. MERCURE. — Les polarogrammes tracés dans l'eutectique fondu montrent que $HgCl_2$ est instable dans le bain à 450°C; la réduction du soluté commence vers — 400 mV, puis la courbe prend une allure en dents de scie après l'amorce du palier. On peut cependant refroidir le bain suffisamment rapidement pour tracer les polarogrammes dans l'électrolyte solide. On obtient alors un premier pic de réduction vers — 400 mV, puis un second vers — 1500 mV, ce qui pourrait correspondre à la réduction en Hg (I), puis Hg (O) (*fig.* 1, courbe 1).

Le chlorure mercureux Hg_2Cl_2 donne une solution fondue de couleur noire qui devient progressivement incolore. On a déjà signalé ce fait en l'attribuant à une transformation de Hg (I) en Hg (II) et Hg (O) (3). On a vérifié que les polarogrammes tracés dans l'électrolyte fondu sont, en effet, sensiblement identiques à ceux obtenus avec le chlorure mercurique, ce qui confirmerait l'hypothèse d'une telle transformation. En ce qui concerne les polarogrammes tracés dans l'électrolyte solide on obtient un pic bien reproductible vers — 2 000 mV (*fig.* 1, courbe 2). Un polarogramme tracé 20 h après le début de dissolution donne des valeurs identiques, ce qui indique une bonne stabilité du composé mercurique à 330°C.

2. CUIVRE. — Les courbes intensité-potentiel du chlorure cuivreux dans l'eutectique fondu montrent un début de réduction aux environs

de — 1100 mV. Dans la solution solide on obtient un début de décharge vers — 500 mV, puis l'apparition d'un maximum peu aigu vers — 1000 mV (*fig.* 2, courbe 1).

La réduction du chlorure cuivrique $CuCl_2$ s'effectue dès le potentiel d'équilibre, à — 20 mV, avec apparition du pic de réduction vers — 100 mV (*fig.* 2, courbe 1). On obtient ainsi les réductions successives de Cu (II) en Cu (I) puis Cu (O).

3. CADMIUM. — Les solutions de $CdCl_2$ sont stables dans l'eutectique fondu; les courbes de réduction débutent vers — 1100 mV.

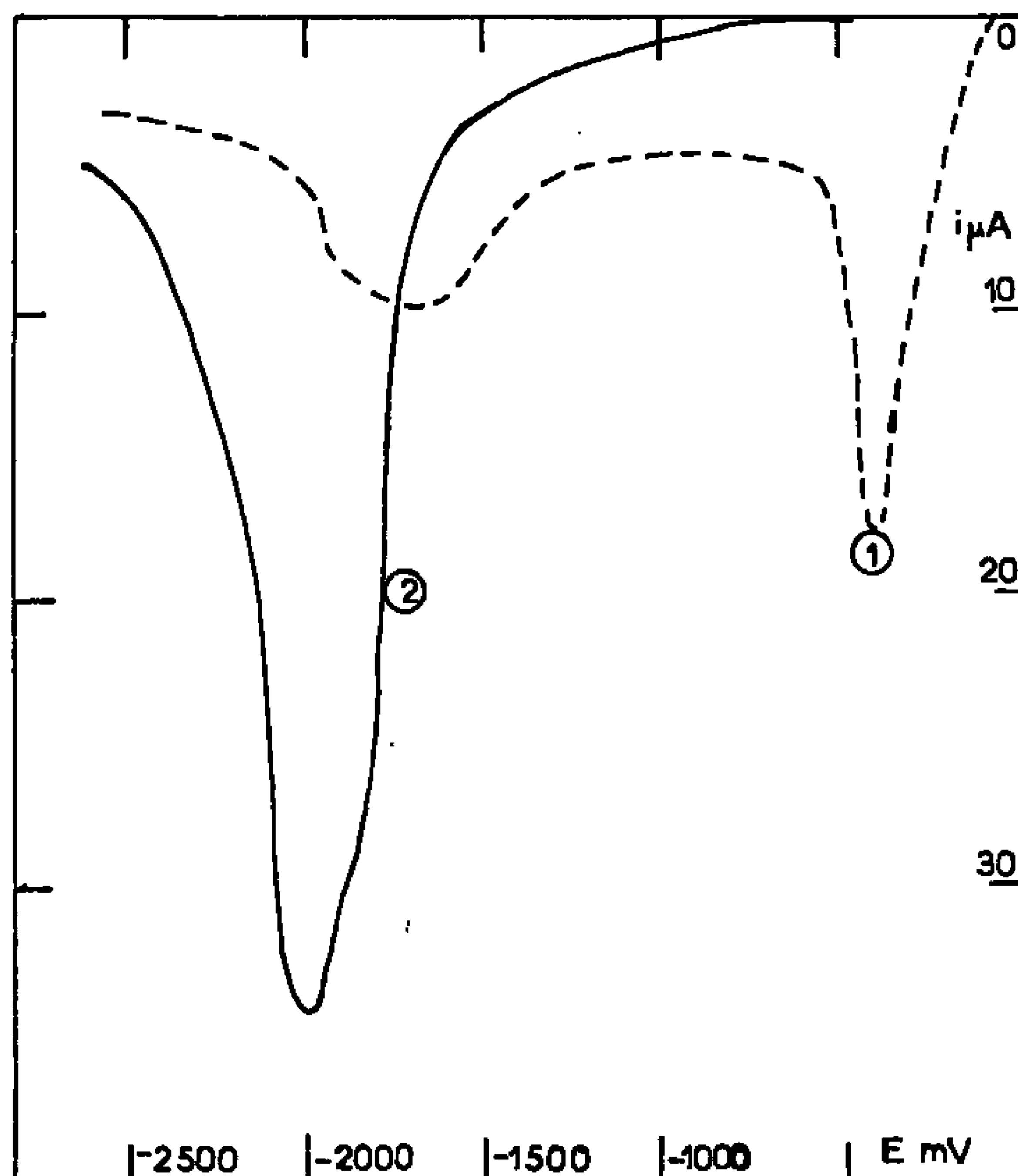


Fig. 1. — Courbes chronoampérométriques dans l'électrolyte solide.
Température : 330°C. Courbe 1 : Hg_2Cl_2 (50 mg); courbe 2 : $HgCl_2$ (25 mg).

Les courbes chronoampérométriques montrent une vague de réduction qui s'amorce vers — 800 mV dans l'électrolyte solide, les maximums se situent vers — 1000 mV. On n'obtient qu'une seule vague qu'on peut attribuer à la réduction de Cd (II) en Cd (O). On a vérifié la proportionnalité des hauteurs des maximums avec les quantités dissoutes (*fig.* 2, courbe 2).

4. BISMUTH. — Le chlorure de bismuth $BiCl_3$ est instable dans l'eutectique fondu ainsi que le montrent les polarogrammes que nous avons tracés à 450°C; le potentiel de début de réduction se situe vers — 650 mV.

Les polarogrammes tracés dans l'eutectique solide à 300°C indiquent un début de réduction vers — 450 mV, puis un maximum bien défini à — 650 mV. Il semble que le chlorure de bismuth soit assez stable à 330°C car les courbes sont bien reproductibles en ce qui concerne les valeurs

des intensités de réduction. On n'obtient qu'une seule vague qui correspondrait à la réduction de Bi (III) en Bi (O).

5. Platine. — On a tracé les courbes de réduction sur électrode de platine. Le chlorure de platine $PtCl_2$ est bien stable dans l'eutectique fondu et les courbes de réduction obtenues sont bien reproductibles.

La réduction dans le bain solide commence dès le potentiel d'équilibre, à 40 mV, et passe par un maximum vers — 50 mV. Le potentiel d'oxydation du platine [1] montre que le système Pt/Pt (II) est rapide à l'état solide, ce qui nous avait conduits à utiliser ce système pour l'électrode de référence.

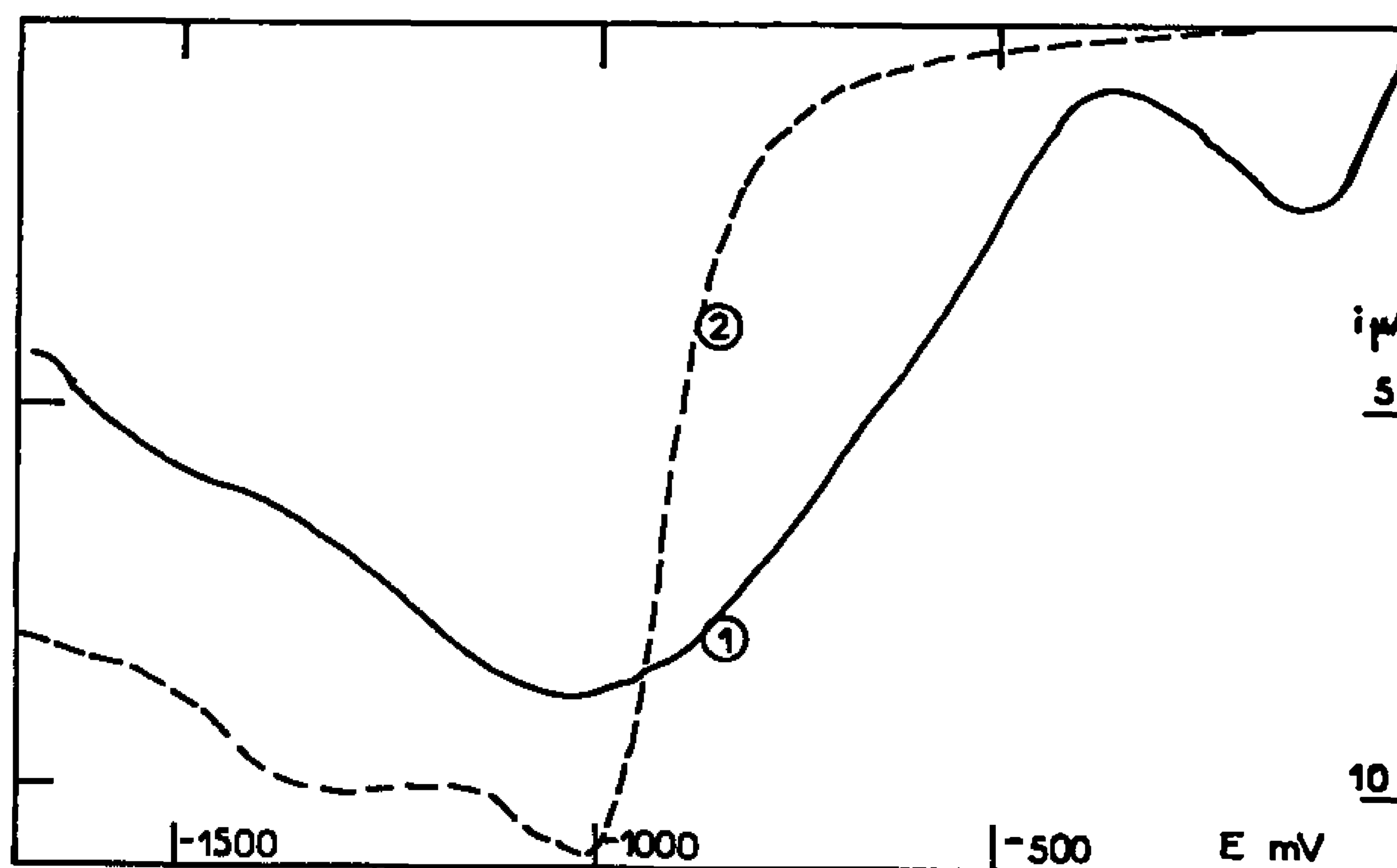


Fig. 2. — Courbes chronoampérométriques de réduction dans l'électrolyte solide.
Température : 330°C.
Courbe 1 : CuCl (37 mg)-$CuCl_2$ (6 mg); courbe 2 : $CdCl_2$ (37 mg).

6. Argent. — La réduction du chlorure d'argent AgCl dans l'eutectique fondu commence vers — 800 mV; les paliers sont mal définis par suite d'un accroissement du courant qui suit de très près le début des paliers. Il en est de même dans l'électrolyte solide où les maximums sont peu caractéristiques. On obtient les valeurs suivantes à 270°C : potentiel d'équilibre : — 470 mV; potentiel de demi-vague : — 950 mV.

Les études chronopotentiométriques effectuées sur les chlorures de mercure, bismuth et platine, montrent l'apparition des courbes caractéristiques de cette technique. Cependant les études ont été réalisées avec les microélectrodes gainées utilisées précédemment pour la chronoampérométrie. Or, on sait que l'exploitation théorique des résultats chronopotentiométriques est plus aisée lorsqu'on réalise ces études à l'aide d'électrode plane de grande surface, ce que nous envisageons de faire par la suite.

En ce qui concerne les courbes chronoampérométriques précédentes, il est intéressant de noter que, de manière générale, les polarogrammes

dans les électrolytes solides présentent des maximums caractéristiques des réactions électrochimiques du composé dissous. La hauteur de ces maximums est proportionnelle aux concentrations lorsque les produits étudiés sont stables. Généralement, les caractères de rapidité ou de lenteur d'un système se conservent lorsqu'on passe de l'électrolyte fondu à l'électrolyte solide. On peut, d'autre part, obtenir un déplacement caractéristique des potentiels de réduction lorsque les produits de réaction passent de l'état gazeux à l'état liquide par suite de l'abaissement de température lors de l'obtention des solutions solides.

Les difficultés expérimentales rencontrées au cours de l'étude dans l'électrolyte solide :

— courants chronoampérométriques et chronopotentiométriques de très faibles valeurs;

— fragilité de l'électrode de référence à température assez basse;

— cohésion défectueuse du mélange refroidi;

— adhérence partielle aux électrodes,

rendent cette technique assez délicate.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

(1) J. Hladik, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1966.
(2) J. Hladik et G. Morand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 828.
(3) H. A. Laitinen, C. H. Liu et W. S. Ferguson, *Anal. Chem*, 3, 1958, p. 1266.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la couche de diffusion par une méthode d'impédance.* Note (*) de MM. **Israël Epelboin**, **Michel Keddam** et **Jean-Claude Lestrade**, présentée par M. René Lucas.

On vérifie l'expression de l'impédance de diffusion établie en utilisant l'approximation de Nernst. L'épaisseur δ de la couche de diffusion ainsi obtenue est en bon accord avec celle calculée à l'aide des grandeurs hydrodynamiques.

Toutes les expressions de l'impédance de diffusion Z_d proposées dans la littérature à la suite de Warburg [1] reposent sur l'hypothèse d'une diffusion linéaire semi-infinie. Dans ces conditions, l'équation de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c, \tag{1}$$

où c est la concentration de l'espèce réagissante et D son coefficient de diffusion, n'admet pas de solution stationnaire et Z_d tend vers l'infini pour une fréquence nulle. En tenant compte de la convection, la distribution des concentrations est donnée par l'équation de la diffusion convective $\partial c/\partial t = D\nabla^2 c - v \operatorname{grad} c$, où la vitesse v du liquide résulte des équations classiques de l'hydrodynamique. En fait, dans les solutions aqueuses habituelles où le nombre de Prandtl est de l'ordre de 10^3, l'approximation de Nernst qui suppose que le transport se fait uniquement par diffusion dans une couche immobile d'épaisseur δ est très acceptable [2]. Nous nous sommes proposés de vérifier expérimentalement que cette approximation peut être utilisée à l'étude des conditions non stationnaires.

L'intégration de (1) en régime sinusoïdal avec la condition limite $c = \text{Cte}$ pour $x \geq \delta$ conduit à une expression de l'impédance de diffusion [3] qui s'écrit

$$Z_d(j\omega) = \frac{R \operatorname{th} \sqrt{j\alpha\omega}}{\sqrt{j\alpha\omega}}, \tag{2}$$

où $j^2 = -1$, $\alpha = \delta^2/D$ et où R, homogène à une résistance, ne dépend pas de la pulsation ω du signal alternatif.

L'expression (2) pourrait également décrire l'impédance de diffusion d'une électrode poreuse en admettant qu'une couche d'électrolyte d'épaisseur constante se trouve emprisonnée dans les pores [4]. Cependant, pour la vérifier, nous avons préféré utiliser une électrode dont la surface est uniformément accessible. L'électrode à disque tournant remplit cette condition, et l'épaisseur de la couche de diffusion y est uniforme :

$$\delta = 1{,}61 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\nu}{\Omega}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{3}$$

où ν est la viscosité cinématique de la solution et Ω la vitesse angulaire de rotation du disque.

Nous avons choisi une réaction électrochimique suffisamment rapide et irréversible : la réduction cathodique de l'ion I_3^- en solution aqueuse de KI. Cette réaction a souvent été étudiée dans la littérature ; de plus, le coefficient de diffusion de l'ion I_3^- est connu ($D = 1,13.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$) [(5), (6)]. La concentration de la solution, décinormale en KI, est de $3,93.10^{-3}$ M/l de I_3^- et sa température de 25°C. La cathode de platine utilisée, d'un diamètre de 0,4 cm, tourne à la vitesse de 1600 tr/mn. Sa tension est maintenue constante par rapport à celle d'une électrode de référence au calomel dans KCl saturé (E. C. S.) à l'aide d'un potentiostat électronique

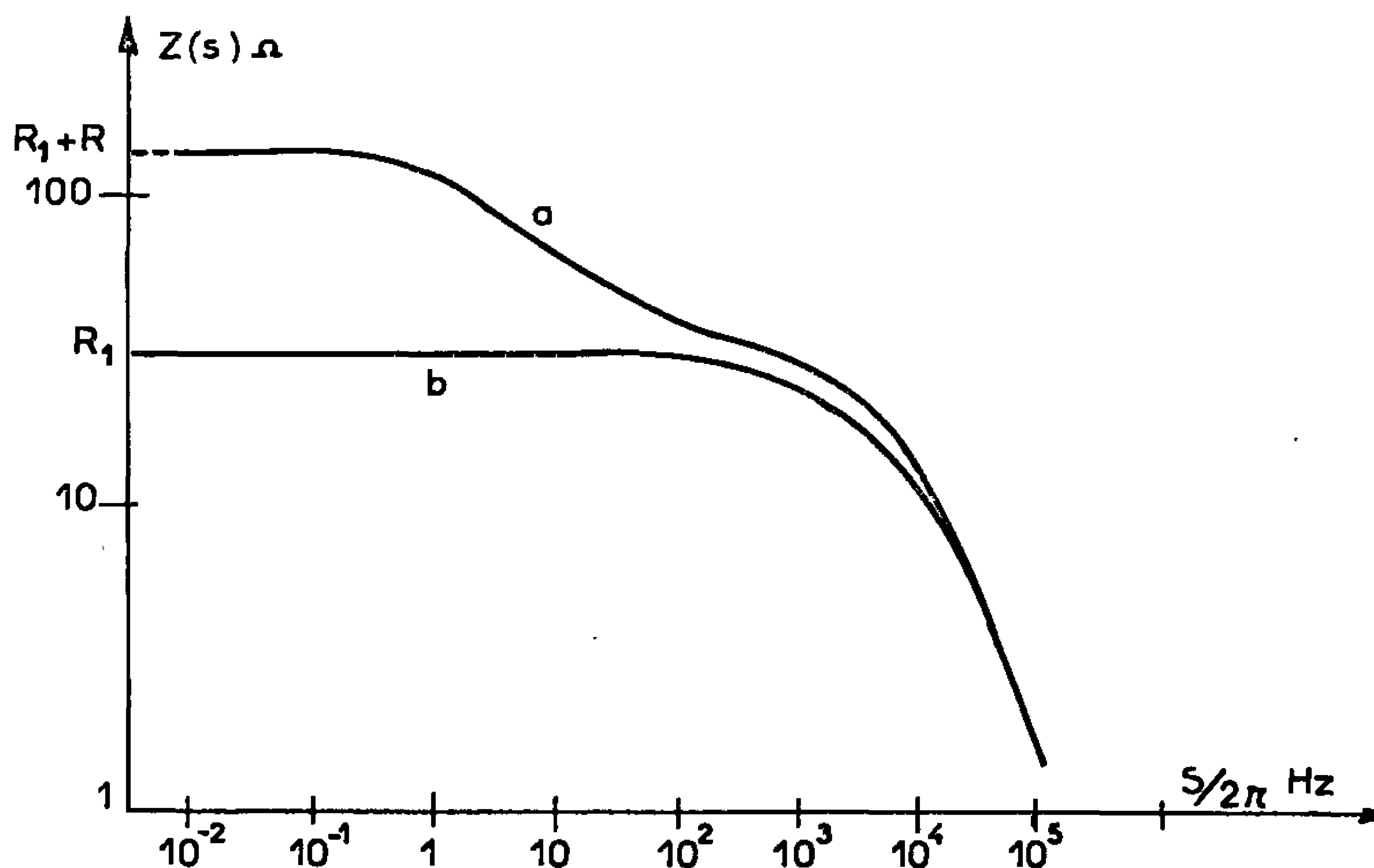


Fig. 1. — Courbe *a* : Variation de l'impédance d'électrode Z(*s*) en fonction de la variable de Laplace *s*.

Courbe *b* : Variation de l'impédance du circuit formé par la résistance de transfert R_t en parallèle sur la capacité de double couche C_{dl}.

à large bande passante (7). Nous avons choisi la valeur de 0,25 V/E. C. S. voisine du potentiel de demi-palier où comme le montre le calcul, l'impédance de transfert de charge et l'impédance de transport sont du même ordre de grandeur.

Pour des fréquences comprises entre 5 Hz et 30 kHz, l'impédance complexe de l'électrode est mesurée en module et en phase par un impédancemètre électronique, en superposant à la composante continue du potentiel un signal sinusoïdal d'amplitude 20 mV crête à crête. Les informations relatives aux très basses fréquences sont obtenues en remplaçant la tension sinusoïdale par une tension rectangulaire de même amplitude ΔV et de période 2τ. On s'assure que le système est bien linéaire en vérifiant que cette réponse est symétrique, quel que soit τ, pour deux demi-périodes

successives. D'autre part, on choisit τ assez grand pour que le courant I (t) atteigne une valeur stationnaire. Dans ces conditions, on connaît la réponse du système à un saut de tension et l'on peut écrire la transformée de Laplace :

(4) $$\mathcal{I}(s) = \int_0^\infty \mathrm{I}(t)\, e^{-st}\, dt = \int_0^\tau \mathrm{I}(t)\, e^{-st}\, dt + \mathrm{I}(\tau) \int_\tau^\infty e^{-st}\, dt,$$

où s est un paramètre homogène à une pulsation. La résistance de l'électrolyte étant $\Delta V/I(o)$ ([7]), l'impédance d'électrode s'obtient en terme

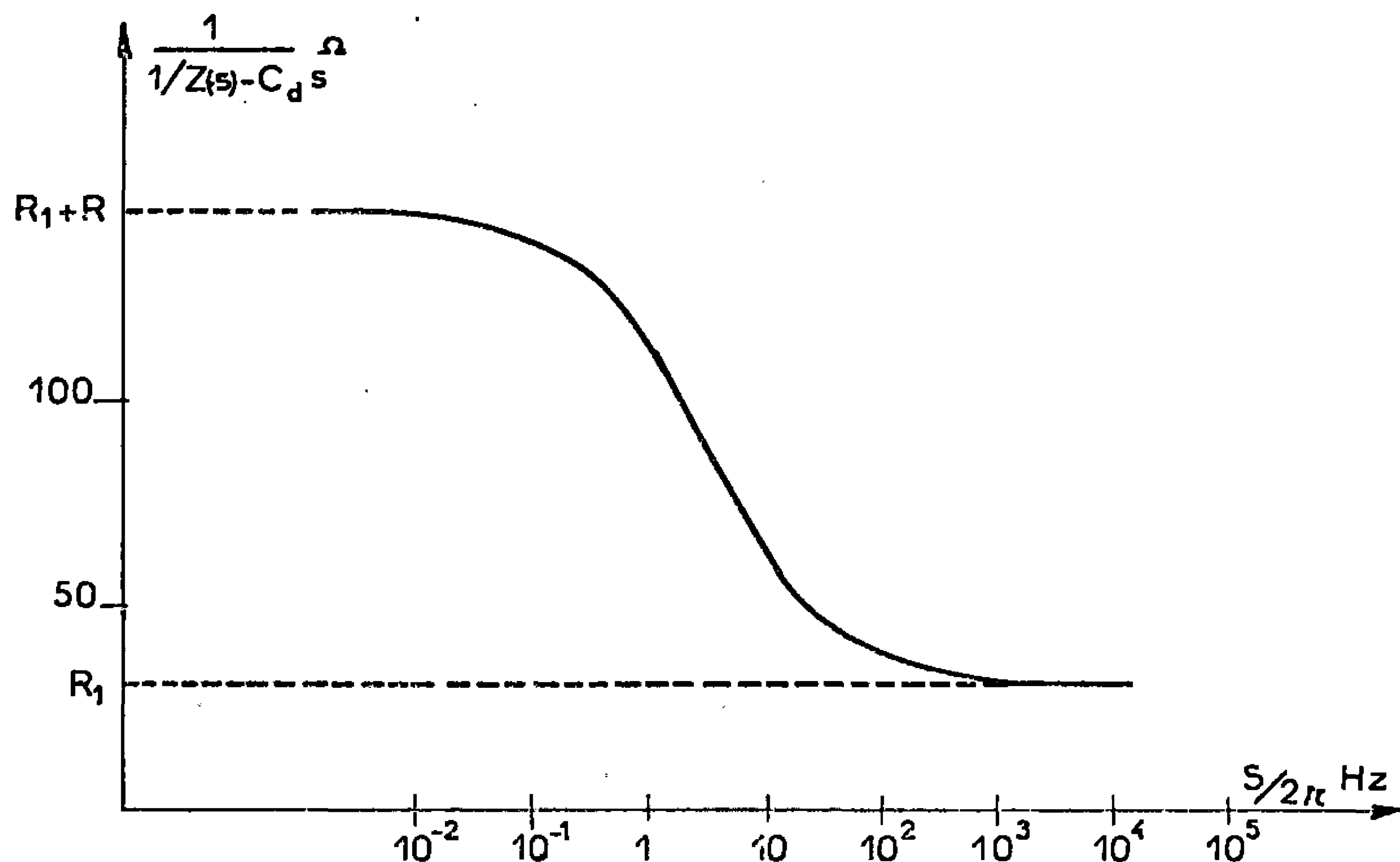


Fig. 2. — Variation de l'impédance d'électrode, en fonction de la variable de Laplace s, après élimination de la capacité de double couche C_d.

de Laplace sous la forme

(5) $$Z(s) = \Delta V \left[s \int_0^\tau \mathrm{I}(t)\, e^{-st}\, dt + \mathrm{I}(\tau)\, e^{-s\tau} \right]^{-1} - \frac{\Delta V}{\mathrm{I}(o)}.$$

La fonction I (t) est en fait connue dans l'intervalle de o à 200 ms par une série d'oscillogrammes que nous avons enregistrés de manière à couvrir les durées de 0,02, 0,2, 2, 20 et 200 ms. Sur chacun d'eux on relève une dizaine de valeurs de I(t), ce qui permet de calculer numériquement l'intégrale figurant dans (5) par la méthode des trapèzes. Un calculateur électronique nous a permis de mener à bien cette opération pour une suite de valeurs de s correspondant à des fréquences allant de 0,01 Hz à 100 kHz. Les résultats sont portés sur la figure 1 (courbe a). En haute fréquence, la courbe a tend asymptotiquement vers la courbe b. Celle-ci, déduite des mesures directes d'impédance complexe, représente la résistance de transfert $R_1 = 22{,}6\,\Omega$ en parallèle sur la capacité de double couche

$C_d = 1\,\mu F$. En basse fréquence, la variation de $Z(s)$ provient essentiellement de l'impédance de diffusion car l'admittance de C_d devient négligeable. Sur la figure 2, nous avons porté $[1/Z(s) - C_d s]^{-1}$, c'est-à-dire l'impédance débarrassée de la contribution de la double couche. On vérifie que la limite haute fréquence est en bon accord avec la valeur de R_1 déterminée précédemment. Quant à la limite basse fréquence $R_1 + R = Z(0)$, on a choisi τ suffisamment grand pour l'assimiler à la pente de la courbe courant-tension stationnaire. L'expression (2) s'écrit en terme de Laplace $Z_d(s) = (R\,\mathrm{th}\sqrt{\alpha s}/\sqrt{\alpha s})$. Sa comparaison avec l'impédance de diffusion dans la région où $Z(s)$ varie beaucoup avec s permet un calcul précis de $\alpha = \delta^2/D$. On trouve ainsi que $\alpha = 0{,}20$ s pour $1\,\mathrm{Hz} < s/2\pi < 10\,\mathrm{Hz}$. De plus, la variation linéaire de Z_d et de dZ_d/ds déduite d'un développement limité de $Z_d(s)$ pour les très faibles valeurs de s $(10^{-2}\,\mathrm{Hz} < s/2\pi < 10^{-1}\,\mathrm{Hz})$ confirme ce résultat dans un autre domaine de fréquence.

Si l'on calcule alors l'épaisseur δ de la couche de diffusion par $\delta = \sqrt{\alpha D}$, on obtient $1{,}5.10^{-3}$ cm. Dans nos conditions expérimentales, l'expression (3) qui donne la valeur de δ à partir des grandeurs hydrodynamiques conduit à $1{,}32.10^{-3}$ cm. L'accord satisfaisant entre ces résultats justifie donc l'emploi de l'approximation de Nernst à l'étude des conditions non stationnaires.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) W. Warburg, *Wied. Ann.*, 67, 1899, p. 483; *Ann. Physik.*, 6, 1901, p. 125.
(2) V. G. Levich, *Physico Chemical Hydrodynamics* (traduit du russe), Prentice Hall, 1963.
(3) D. Schuhmann, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 624.
(4) P. Drossbach, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 667.
(5) J. D. Newson et A. C. Riddiford, *J. Electrochem. Soc.*, 7, n° 108, 1961, p. 695.
(6) M. Daguenet et J. Robert, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1125.
(7) M. L. Boyer, I. Epelboin et M. Keddam, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 222.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de quelques facteurs intervenant sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer.* Note (*) de M. MIHRAN DADIAN, présentée par M. Georges Chaudron.

Le phénomène complexe qui détermine le temps mis par l'hydrogène pour pénétrer et diffuser dans le fer dépend de plusieurs facteurs et, en particulier, de la pureté, des défauts physiques et de la perfection physicochimique superficielle. Dans le fer de haute pureté la diffusion est rendue extrêmement rapide par addition de SNa_2. Ces phénomènes sont particulièrement bien mis en évidence par emploi du fer de zone fondue.

L'étude de la diffusion de l'hydrogène dans le fer, à l'aide d'une technique déjà exposée ([1]), nous a conduit à préciser l'importance de quelques facteurs comme les imperfections physiques, les impuretés chimiques, la taille des grains et les conditions du chargement électrolytique.

Ce dernier facteur a une grande importance. En effet, nous avons obtenu un chargement régulier et reproductible en utilisant comme électrolyte une solution SO_4H_2 1 N à partir d'un acide pur et d'une eau bidistillée dans un récipient en silice fondue.

Des éprouvettes de fer Armco et de fer de zone fondue, après laminage à différentes épaisseurs et recuit de 24 h à 850°C en atmosphère d'hydrogène purifié, ont été écrouies par traction et polies électrolytiquement avant chargement. Le dégagement de l'hydrogène est mis en évidence par la formation de bulles localisées sur des rayures ([1]). On mesure le temps t que mettent les premiers protons, à partir du début du chargement pour pénétrer et diffuser dans l'échantillon.

Pour comparaison nous avons porté sur un même diagramme (*fig.* 1) les courbes relatives au fer Armco (en continu) et au fer de zone fondue (en pointillé). On remarque que le temps t augmente avec l'épaisseur, la pureté et, pour une même pureté quand le taux d'écrouissage croît.

On peut exprimer ce temps, à la température de 4°C, approximativement par la relation linéaire suivante :

$$t = Kx + b,$$

x représente l'épaisseur du fer;
K dépend de l'intensité du courant et de la pureté de l'électrolyte;
b dépend de l'écrouissage, de la pureté du métal et de la taille des grains.

En examinant le rôle de l'écrouissage nous avons pu établir que l'augmentation du temps t dépend des défauts physiques internes présents avant chargement et que l'aspect perturbé de la surface du fer ne joue pas un rôle retardateur.

D'autre part, d'après les résultats du dosage de l'hydrogène dans le fer de zone fondue ([2]) et dans un fer moins pur chargé dans des conditions

réversibles ([3]), le volume d'hydrogène extrait augmente avec la teneur en impuretés et le taux d'écrouissage du fer.

En associant ces résultats à nos mesures sur le temps *t*, on peut penser que les dislocations créées par un écrouissage préalable au chargement sont des pièges pour les protons et que, dans ces conditions, la diffusion ne peut pas se faire préférentiellement par les dislocations, dans lesquelles

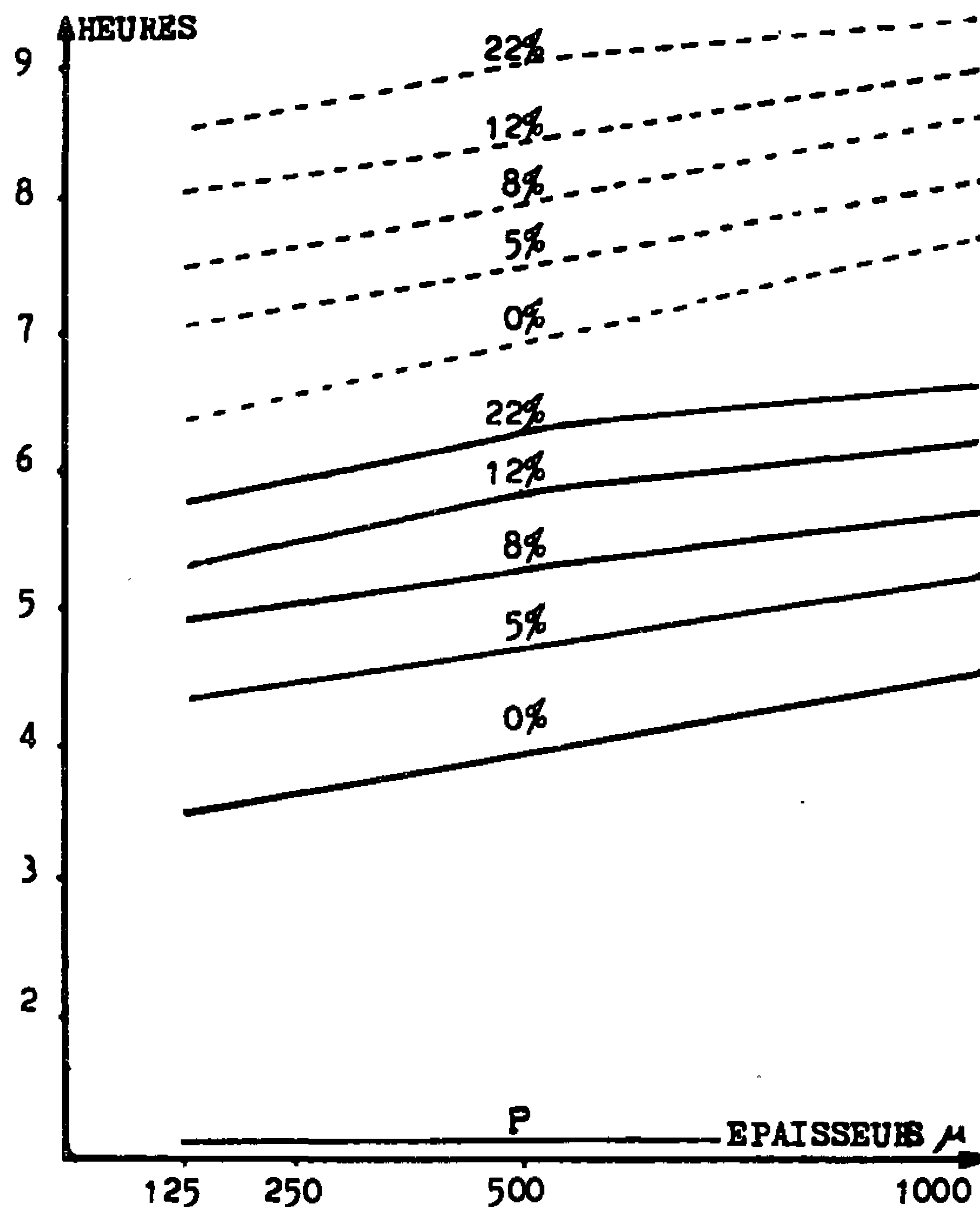


Fig. 1. — Courbes représentant le temps *t* mis par l'hydrogène pour traverser différentes épaisseurs de fer (densité de courant : 2 A/cm², 4°C). Les courbes en pointillé sont relatives au fer de zone fondue. En continu, celles relatives au fer Armco. La courbe P est obtenue après pollution de l'électrolyte par SNa_2. Les pourcentages indiquent le taux d'écrouissage.

il peut exister une liaison particulière entre protons, d'une part, et entre protons et dislocations, d'autre part.

Parallèlement à l'étude de l'influence d'un écrouissage préalable au chargement, nous avons voulu connaître les perturbations que pourrait apporter, sur le dégagement de l'hydrogène, la création de défauts physiques au cours du chargement. Nous avons donc fait subir aux éprouvettes une très légère traction dès le premier dégagement de l'hydrogène sur la rayure. Dans ce cas, on observe immédiatement un dégagement abondant d'hydrogène localisé sur la rayure et sur des soufflures qui se forment aux joints et à l'intérieur des grains. On peut donc penser que les défauts physiques en mouvement peuvent capter et véhiculer l'hydrogène ([3]).

D'après les courbes de la figure 1, nous voyons que l'augmentation du temps *t* n'est pas seulement fonction des défauts physiques mais que ce temps est également sensible à la pureté chimique du fer et à la distribution des impuretés en surface. Pour mettre en évidence l'importance de ce facteur, nous avons pollué volontairement l'électrolyte par addition de SNa_2. Dans ce cas, la diffusion de l'hydrogène est très rapide et le fer de haute pureté se comporte comme un fer impur (courbe P).

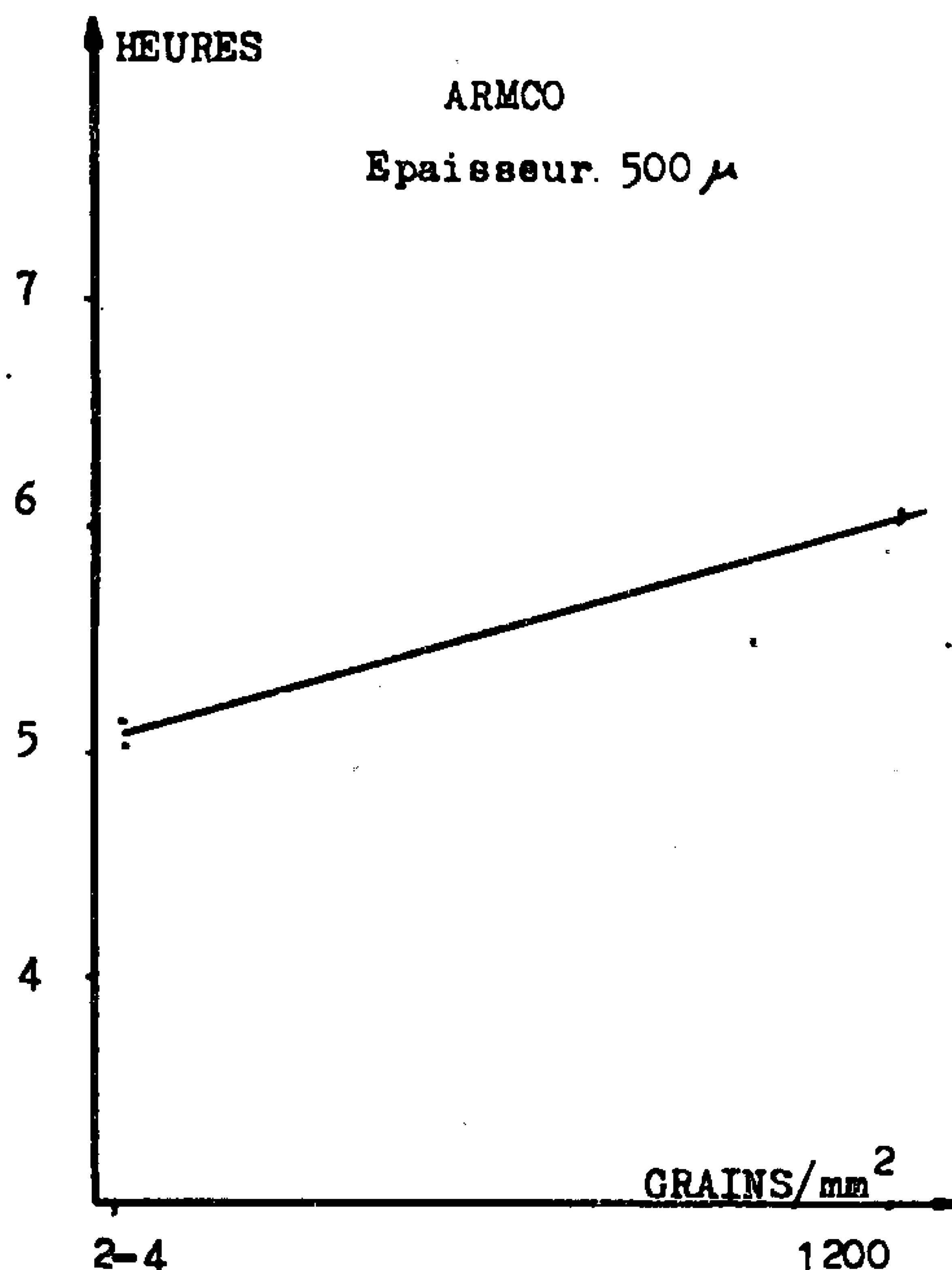


Fig. 2. — On a représenté sur ce diagramme le temps *t* mis par l'hydrogène pour traverser une épaisseurs de 500 μ de fer Armco en fonction du nombre des grains (densité de courant : 1 A/cm²; température : 4°C).

A partir de ces expériences, on peut dire que les impuretés chimiques présentes dans le fer et, par conséquent, réparties aussi en surface, catalysent la pénétration de l'hydrogène dans le fer et le flux des protons se trouve augmenté. La diffusion plus rapide dans le fer Armco se trouve ainsi expliquée.

Les joints des grains interviennent aussi dans le processus de diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer. Nous avons soumis au chargement des échantillons de fer Armco présentant des tailles de grains différentes. Le résultat est représenté par la figure 2. Le dégagement de l'hydrogène se fait pour un temps plus grand dans les échantillons à petits grains, ce qui laisse penser à un piégeage de l'hydrogène par les joints des grains. Par ailleurs, on ne voit pas de localisation préférentielle des bulles d'hydro-

gène sur les joints [1]. Si le bain de chargement contient un catalyseur d'adsorption chimique, le dégagement de l'hydrogène se fait dans le même temps pour ces différents échantillons et le rôle des joints se trouve masqué.

Ces expériences permettent de penser que les dislocations sont des pièges pour les protons. Le temps nécessaire à la diffusion des premiers protons dans le fer augmente avec l'épaisseur, la densité des dislocations, le nombre des joints et la pureté du fer.

On remarquera que, dans le cas du fer de zone fondue, le temps t très élevé est dû à la pureté superficielle et à la perfection physique du métal [4].

(*) Séance du 17 octobre 1966.

([1]) M. Dadian et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5348; 260, 1965, p. 1940; 261, 1965, p. 4411.

([2]) Mme Talbot-Besnard, *Thèse*, Paris, 1961.

([3]) P. Bastien, P. Azou et J. Plusquellec, *Mém. scient. de la Revue de Métallurgie*, no 2, 1963, p. 111-116.

([4]) S. Talbot-Besnard et M. Dadian, *Colloque international sur le fer de très haute pureté, Propriétés physiques et chimiques, C.N.R.S.*, (30 septembre 1966.)

(C. E. G. M. du Centre national de la Recherche scientifique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Solubilité des précipités de niobium dans l'austénite dans le cas d'aciers de construction à bas carbone et contenant de très faibles quantités de niobium.* Note (*) de MM. **Pierre Mandry** et **Walter Dornelas**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilité des précipités de carbonitrures de niobium dans l'austénite a été étudiée par détermination de la teneur en niobium des résidus d'extraction électrolytique obtenus à partir de barreaux trempés à différentes températures. Grâce aux rayons X il est apparu que, dans ce cas précis, la totalité du niobium présent dans les différents résidus correspond toujours à un seul et même carbonitrure de niobium. Il a été possible d'en calculer le produit de solubilité ainsi que sa chaleur de dissolution dans l'austénite.

Dans une Note précédente (¹) nous avons eu l'occasion de montrer comment en dissolvant plus ou moins par chauffage les carbonitrures de niobium dans l'austénite, il était possible avec un acier à bas carbone contenant de très faibles additions de niobium d'atteindre après refroi-

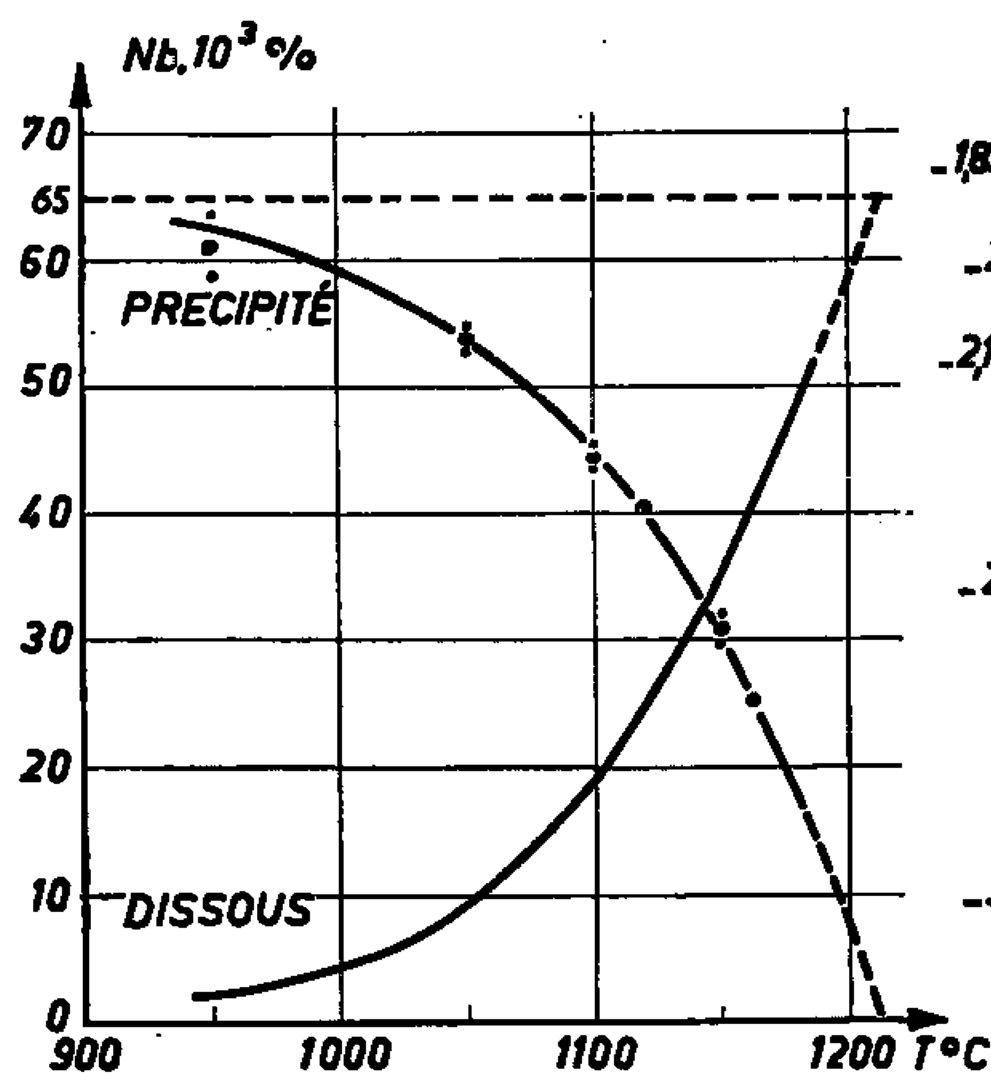


Fig. 1.

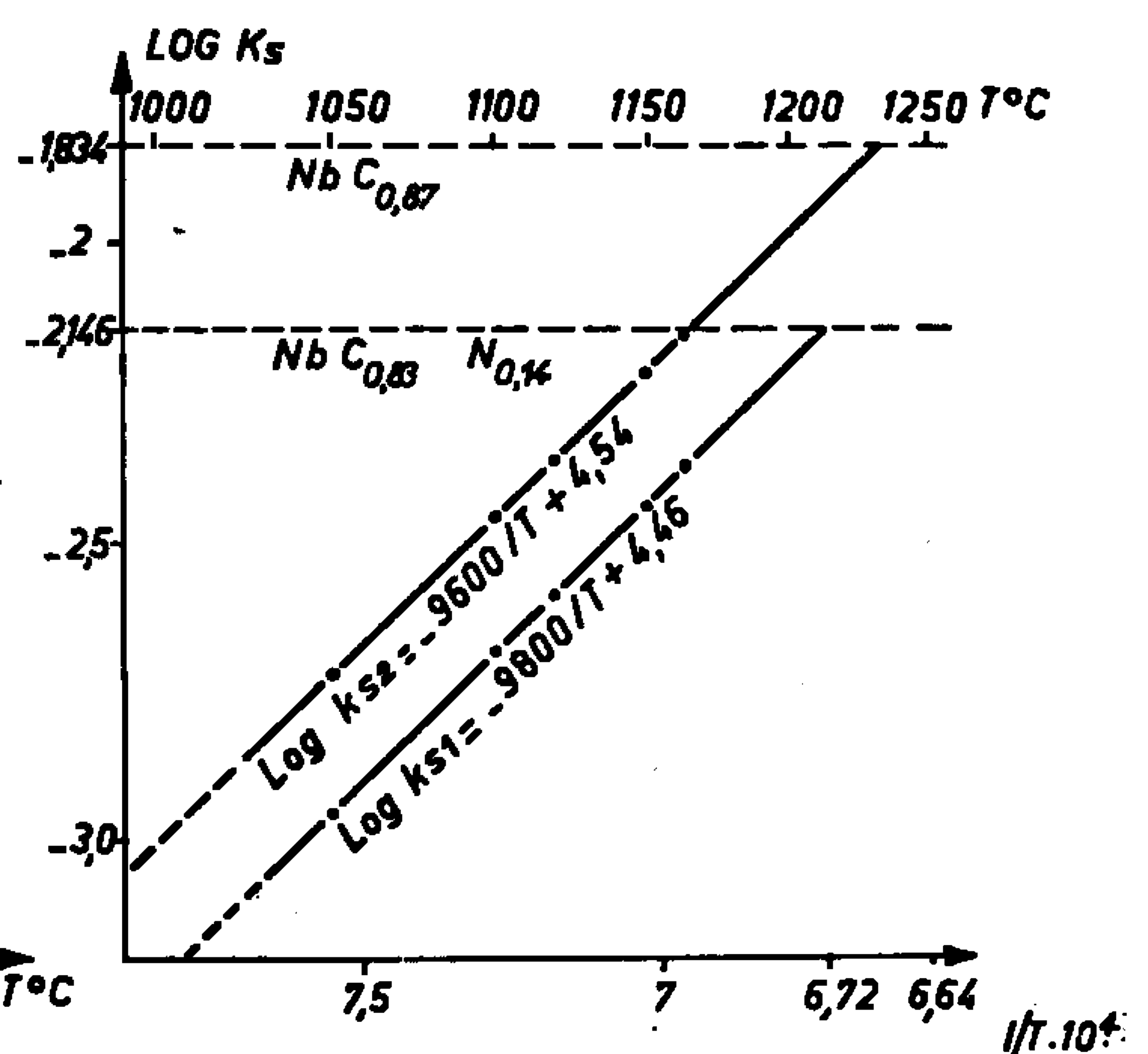


Fig. 2.

dissement assez rapide (1°/s) jusqu'à l'ambiante une gamme étendue de propriétés mécaniques. Ce mécanisme a été précisé dans une Note ultérieure (²).

Étant donné l'importance des températures de début et de fin de mise en solution de ces précipités, nous avons cherché à préciser les conditions de cette dissolution. Ceci a été possible en dosant le niobium dans les résidus d'extractions électrolytiques de barreaux d'acier OLP semi-calmé au silicium, traités sous vide à différentes températures pendant des durées suffisamment grandes pour que l'équilibre puisse être considéré comme atteint, puis trempés à l'eau et enfin à l'azote liquide.

La composition chimique de l'acier étudié est la suivante :

Carbone..........	0,180 %	Phosphore........	0,025 %
Azote............	0,0036 »	Soufre............	0,01 »
Manganèse........	0,65 »	Oxygène..........	0,018 »
Silicium..........	0,09 »	Niobium..........	0,065 »

Après une dissolution de 4 à 12 g de métal dans une solution de 5 % de citrate de sodium et 2 % de bromure de potassium sous une tension de 24 V et une densité de courant de 5 mA/cm² environ ([3]), les barreaux ont été débarrassés de leur dépôt résiduel grâce à l'emploi d'ultrasons de faibles fréquences. Les suspensions aqueuses ainsi obtenues ont été traitées sur des filtres synthétiques dont les pores étaient garantis de diamètre inférieur à 100 Å, c'est-à-dire capables de retenir la totalité des précipités coalescés ([1]) que nous cherchions à extraire.

Les extractions réalisées dans ces conditions ont conduit à des résultats parfaitement reproductibles et légèrement différents de ceux qui ont été obtenus en opérant sur des filtres de diamètres plus importants (1 μ) ([1]).

Il apparaît d'après le tableau I et la figure 1 que la solubilité des précipités est relativement faible (< 0,005 %) jusqu'aux environs de 1000°C et qu'elle augmente très rapidement ensuite pour être totale vers 1200°C.

TABLEAU I.

Température d'austénitisation :							
T°C................	950	1050	1100	1120	1150	1162	1225
1/T.10⁴............	8,175	7,555	7,280	7,180	7,025	6,970	6,675
Temps de maintien à T°C (h)..................	120	93	48	48	24	48	1/2
Nb.10³ recueilli pour 100 g de métal dissous :							
Résidu 1...........	58,8	53,0	43,5	40,5	29,9	25,3	<1,8
» 2...........	63,6	54,7	43,9	–	30,2	–	<2,6
» 3...........	–	–	45,6	–	31,4	–	–
» 4...........	–	–	–	–	32,1	–	–
Valeur moyenne.....	61,2	53,9	44,3	40,5	30,9	25,3	0
Paramètre (Å) des précipités à ± 0,0005 Å.....	4,4619	4,4621	4,4621	4,4607	4,4615	4,4621	–

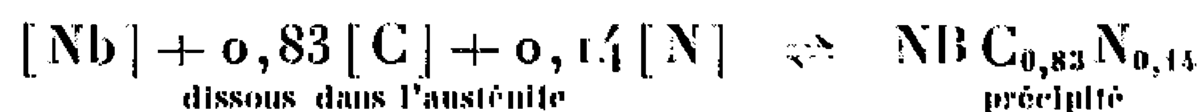
Pour pouvoir exprimer le produit de solubilité des précipités dans l'austénite en fonction de ces résultats d'une part et de la composition chimique de l'acier étudié d'autre part, il a fallu déterminer la formule brute des composés extraits. L'analyse aux rayons X (Debye-Scherrer) a montré, qu'à la précision des mesures près, les produits extraits contenant du niobium n'avaient qu'un seul et même paramètre cristallin quelle que soit la température de trempe. D'après G. Brauer et R. Lesser ([4]) et C. P. Kempter, E. K. Storms, R. J. Fries ([5]), la valeur moyenne trouvée

($a = 4{,}462$ Å) correspond à toute une série de carbonitrures de niobium — de structure cubique à faces centrées — allant de $NbC_{0,87}$ à $NbC_{0,83}N_{0,14}$. Bien qu'il n'ait pas été possible de le confirmer par microanalyses chimiques, deux raisons permettent de penser qu'il s'agit en réalité de ce dernier carbonitrure :

— celui-ci correspond à un réseau ayant le minimum de lacunes qu'impose l'excès d'azote et de carbone de l'austénite;

— le taux de vieillissement ($\Delta\sigma/\sigma$ % à 100° et Δr) [2] diminue d'autant plus en fonction de la teneur en niobium que la température d'austénitisation est élevée. Ceci correspond à une diminution de la quantité d'azote libre dans la matrice au bénéfice du précipité.

Après un maintien suffisant, il s'établit donc à chaque température d'austénitisation un équilibre entre le niobium précipité et celui dissous dans l'austénite :



$$\underbrace{[Nb] + 0{,}83\,[C] + 0{,}14\,[N]}_{\text{dissous dans l'austénite}} \rightleftarrows \underbrace{NbC_{0,83}N_{0,14}}_{\text{précipité}}$$

avec

$$k = \frac{[Nb]\,[C]^{0,83}\,[N]^{0,14}}{[NbC_{0,83}N_{0,014}]} = \frac{K_{s1}}{[NbC_{0,83}N_{0,14}]}$$

et

$$\underset{\text{dissous dans l'austénite}}{[Nb]} = \underset{\text{total}}{Nb} - \underset{\text{combiné}}{Nb}$$

$$\underset{\text{dissous dans l'austénite}}{[C]} = \underset{\text{total}}{C} - 0{,}83 \cdot \frac{12{,}01}{92{,}91} \underset{\text{combiné}}{Nb}$$

$$\underset{\text{dissous dans l'austénite}}{[N]} = \underset{\text{total}}{N} - 0{,}14 \cdot \frac{14{,}01}{92{,}91} \underset{\text{combiné}}{Nb}$$

En admettant que les concentrations soient proportionnelles aux activités — et l'on ne commet là qu'une très faible erreur [6] — on sait [7] que $\log K_s = x/T + y$.

Les quantités de niobium combiné retrouvé après traitements à 1050°C ($53{,}9 \cdot 10^{-3}$ %) et 1162°C ($25{,}3 \cdot 10^{-3}$ %) par exemple permettent de calculer ces coefficients x et y.

Ainsi

$$\log K_{s1} = -\frac{9\,800}{T} + 4{,}46.$$

On en déduit la chaleur de dissolution du carbonitrure dans l'austénite (*fig.* 2) : $Q_1 = 44\,900$ cal/at-g de niobium.

S'il s'agissait du carbure $NbC_{0,87}$, les mêmes résultats expérimentaux conduiraient à $\log K_{s2} = -9\,600/T + 4{,}54$, soit une chaleur de dissolution dans l'austénite à peine différente de la précédente : $Q_2 = 43\,950$ cal/at-g de niobium.

Les deux expressions précédentes du produit de solubilité permettent de calculer les températures de dissolution totale suivantes :

$T_1 = 1216$°C pour le carbonitrure et $T_2 = 1233$°C pour le carbure.

Le tracé de la courbe expérimentale (*fig.* 1) en détermine une température de dissolution totale voisine de 1215°C donc de T_1, confirme que les précipités extraits sont des carbonitrures dont la formule brute peut s'écrire $NbC_{0,83}N_{0,14}$.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) P. Mandry, M. Grumbach et A. Constant, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2895.
(2) P. Mandry, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 963.
(3) P. H. Walz et R. A. Bloom, *J. Metals*, 12, n° 12, 1960, p. 928.
(4) G. Brauer et R. Lesser, *Z. Metallkunde*, 50, n° 8, 1959, p. 487.
(5) C. P. Kempter, E. K. Storms et R. J. Fries, *J. Chem. Phys.*, 33, n° 2, 1960.
(6) R. W. Fountain et J. Chipman, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 737.
(7) L. S. Darken, R. P. Smith et E. W. Filer, *Trans. A. I. M. E.*, 191, 1951, p. 1174.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines* et *Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination des grandeurs thermodynamiques de mélange du nickel en solution diluée dans le fer liquide.* Note (*) de MM. **Marc Onillon** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'activité thermodynamique et les grandeurs partielles de mélange $\overline{\Delta G}_{Ni}^{xs}$, $\overline{\Delta H}_{Ni}^{M}$ et $\overline{\Delta S}_{Ni}^{xs}$ du nickel en solution infiniment diluée dans le fer liquide ont été déterminées, entre 1825 et 1930°K, par une méthode d'évaporation sous pression réduite décrite précédemment.

Dans une Note précédente (1), nous avons exposé le principe et décrit la mise en œuvre expérimentale d'une méthode de détermination du coefficient d'activité en solution diluée γ^0 basée sur la connaissance de l'évolution, au cours de l'évaporation sous pression réduite, de la composition de la phase liquide et de la phase vapeur.

Le système fer-cuivre avait alors servi de référence pour vérifier la méthode proposée. Dans ce système, le cuivre possède une grande volatilité par rapport au fer liquide, exprimée par une valeur élevée de son coefficient d'évaporation :

$$\alpha = \gamma_{Cu}^0 \frac{P_{Cu}^0}{P_{Fe}^0} \sqrt{\frac{M_{Fe}}{M_{Cu}}} \simeq 100 \text{ (à } 1873^\circ\text{K)}.$$

La valeur unitaire du coefficient d'évaporation ($\alpha = 1$) exprime la volatilité d'un élément pur quelconque par rapport à lui-même, ou encore celle d'un élément qui aurait, en solution diluée, une aptitude à s'évaporer égale à celle de son solvant (2).

Il nous a semblé intéressant d'étudier de la même manière un système binaire dilué dont le soluté serait moins volatil que le solvant, c'est-à-dire aurait un coefficient d'évaporation $\alpha < 1$.

Le nickel en solution dans le fer semblait *a priori* pouvoir remplir cette condition, sa pression de vapeur à l'état pur étant, à 1873°K, environ deux fois plus faible que celle du fer (3).

L'activité du nickel dans le fer liquide a été mesurée à 1873°K par Zellars, Payne, Morris et Kipp (4) qui utilisèrent une méthode d'entraînement par un gaz inerte. Speiser, Jacobs et Spretnak (5) déterminèrent la composition de la vapeur qui s'échappait d'une cellule de Knudsen contenant un alliage Fe-Ni; utilisant une formule dérivée de la relation de Gibbs-Duhem, ils purent calculer les activités du fer et du nickel. Leurs mesures, effectuées entre 1783 et 1873°K, leur permirent également d'évaluer l'entropie et l'enthalpie de formation des alliages liquides fer-nickel.

Les résultats obtenus à 1873°K par les deux méthodes, respectivement $\gamma_{Ni}^0 = 0{,}66$ (4) et $\gamma_{Ni}^0 = 0{,}70$ (5) sont en excellent accord, Speiser,

Jacobs et Spretnak ([5]) ayant estimé leur incertitude expérimentale à 15 %.

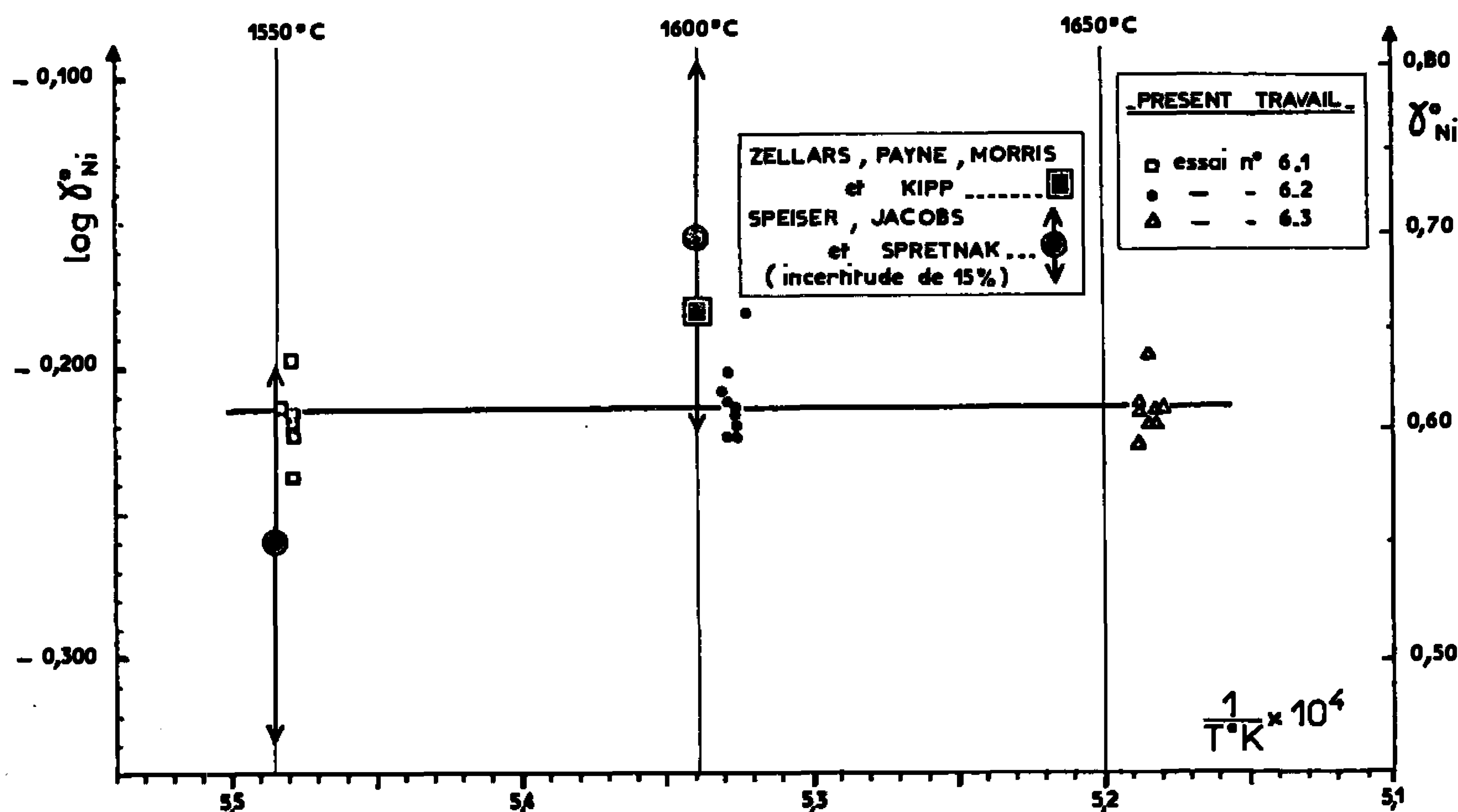
D'après ces résultats, le coefficient d'évaporation du nickel en solution diluée dans le fer :

$$\alpha = \gamma^0_{Ni} \frac{P^0_{Ni}}{P^0_{Fe}} \sqrt{\frac{M_{Fe}}{M_{Ni}}}$$

doit être inférieur à 1, et le nickel doit s'évaporer moins vite que le fer.

Le système fer-nickel peut donc servir de référence pour vérifier la méthode déjà décrite ([1]), dans le cas d'un système binaire dilué dont le soluté est moins volatil que le solvant.

Nos mesures ont été effectuées aux environs de 1825, 1880 et 1930°K, le mode opératoire étant identique à celui utilisé lors de l'étude du système



fer-cuivre ([1]). La fraction molaire du nickel dans la phase liquide ($N_{Ni} \simeq 0,003$ au début des essais) augmentait légèrement au cours de l'évaporation. Les valeurs des pressions de vapeur du fer et du nickel, dans le domaine de température étudié, proviennent des travaux de Morris, Zellars, Payne et Kipp ([3]). Ces auteurs ont déterminé les pressions de vapeur des deux éléments par la même méthode et il est permis de penser qu'une erreur systématique de mesure, si elle existait, tendrait à s'amenuiser dans le rapport P^0_{Ni}/P^0_{Fe}.

La figure représente les valeurs de γ^0_{Ni} et de $\log \gamma^0_{Ni}$ en fonction de 1/T, $\log \gamma^0_{Ni}$ étant, en première approximation, une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue. La droite tracée sur la figure a été ajustée par la méthode des moindres carrés. Elle indique que, entre 1825 et 1930°K, γ^0_{Ni} reste voisin de 0,61 et montre une légère tendance à croître avec la

température. La valeur trouvée est en excellent accord avec les données de la littérature, surtout si l'on remarque que les valeurs de Speiser, Jacobs et Spretnak ([5]), comme celle de Zellars, Payne, Morris et Kipp ([4]), ont été obtenues par l'extrapolation à $N_{Ni} = 0$ de la courbe représentant γ_{Ni} en fonction de la fraction molaire du nickel dans la solution. Comme pour le système fer-cuivre, nos valeurs de γ^0 sont plus faibles que celles de la littérature. Si des phénomènes de diffusion intervenaient, nous devrions au contraire, dans le cas présent, obtenir des valeurs sensiblement plus élevées, le fer étant cette fois l'élément le plus volatil. Il est donc vraisemblable que le vigoureux brassage dû au courant d'induction (10 kHz) supprime les effets de ralentissement que pourrait produire la diffusion.

TABLEAU I.

Valeurs de $\overline{\Delta G}_{Ni}^{xs}$ (*à* $N_{Fe} = 1$) *en calories par atome-gramme.*

Auteurs.	1823°K.	1873°K.	1923°K.
Zellars, Payne, Morris et Kipp	–	—1550	–
Speiser, Jacobs et Spretnak	—2170 (± 500)	—1330 (± 500)	–
Présente étude	—1800 (± 180)	—1840 (± 180)	—1880 (± 180)

Le tableau I permet de comparer les valeurs de l'enthalpie libre molaire partielle d'excès $\overline{\Delta G}_{Ni}^{xs}$ pour $N_{Fe} = 1$, calculées à partir de nos résultats, aux trois températures envisagées, à celles déduites des travaux antérieurs.

L'équation de la droite représentée sur la figure :

$$\log \gamma_{Ni}^0 = -\frac{59,60}{T} - 0,1828$$

nous a permis de calculer l'enthalpie molaire partielle $\overline{\Delta H}_{Ni}^{M}$ et l'entropie molaire partielle d'excès $\overline{\Delta S}_{Ni}^{xs}$ de mélange du nickel liquide dans le fer liquide (à $N_{Fe} = 1$).

Les enthalpies de formation des alliages Fe-Ni solides ont été mesurées par Kubaschewski et von Golbeck ([6]) et par Oriani ([7]), qui étudièrent l'équilibre entre les mélanges gazeux H_2O/H_2 et des alliages de différentes compositions. Steiner et Krisement ([8]) ont mesuré ces mêmes enthalpies par calorimétrie de dissolution dans l'étain liquide. D'après Kubaschewski et von Golbeck ([6]), les valeurs concernant l'état liquide devraient être très proches de celles concernant l'état solide. En dehors des travaux de Speiser, Jacobs et Spretnak ([5]), déjà cités, une seule mesure d'enthalpie de mélange a été effectuée en phase liquide : Sauerwald et Fleischer ([9]) mélangèrent à 1803°K, 250 g de fer contenant 2,33 % de carbone avec 250 g de nickel et notèrent la variation de température.

Le tableau II permet de comparer les résultats de la présente étude $(\overline{\Delta H}^{M}_{Ni} = 270 \pm 250$ cal/at-g$)$ à ceux déduits des travaux antérieurs.

TABLEAU II.

Enthalpies de mélange dans le système fer-nickel
(calories par atome-gramme).

Speiser, Jacobs et Spretnak.....	$\overline{\Delta H}^{M}_{Ni}$ ($N_{Fe} = 1$)	—30 000	(1828°K)
Kubaschewski et von Golbeck...		— 500	(1100 »)
Oriani.......................		+ 500	(1113 »)
Steiner et Krisement...........		— 1 500	(1123 »)
Présente étude................		— 270 (± 250)	(1873 »)
Sauerwald et Fleischer.........	ΔH^{M} (intégrale, $N_{Fe} = 0,5$) :	— 500 cal/mole	(1803 »)

D'après nos travaux, $\overline{\Delta S}^{xs}_{Ni} = 0,84$ unités d'entropie (à $N_{Fe} = 1$). Ce résultat est en désaccord avec les valeurs fortement négatives trouvées par Speiser, Jacobs et Spretnak ([5]), mais justifié par la similitude de la taille et de l'électronégativité des atomes de fer et de nickel.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

([1]) M. OLETTE et M. ONILLON, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3597.
([2]) M. OLETTE, *Mém. Se. Rev. Mét.*, 57, n° 6, 1960, p. 467-480.
([3]) J. P. MORRIS, G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE et R. L. KIPP, *Bureau of Mines Rept. of Investigations*, 5364, 1957.
([4]) G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, J. P. MORRIS et R. L. KIPP, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 181-185.
([5]) R. SPEISER, A. J. JACOBS et J. W. SPRETNAK, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 185-192.
([6]) O. KUBASCHEWSKI et O. VON GOLBECK, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 948-960.
([7]) R. A. ORIANI, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 448-454.
([8]) W. STEINER et O. KRISEMENT, *Archiv. Eisenh.*, 32, 1961, p. 701-707.
([9]) F. SAUERWALD et F. FLEISCHER, *Z. Elektrochem.*, 39, 1933, p. 686-687.

(*Département Chimie, Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, rue du Président-Roosevelt,
Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du sébacamide.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Héraud, Michel Hospital** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sébacamide de formule $CONH_2-(CH_2)_8-CONH_2$ est le terme en C_{10} de la série des diamides aliphatiques à chaîne normale. Il cristallise par lente évaporation de sa solution dans un mélange d'acide formique et de dioxanne sous forme de baguettes monocliniques.

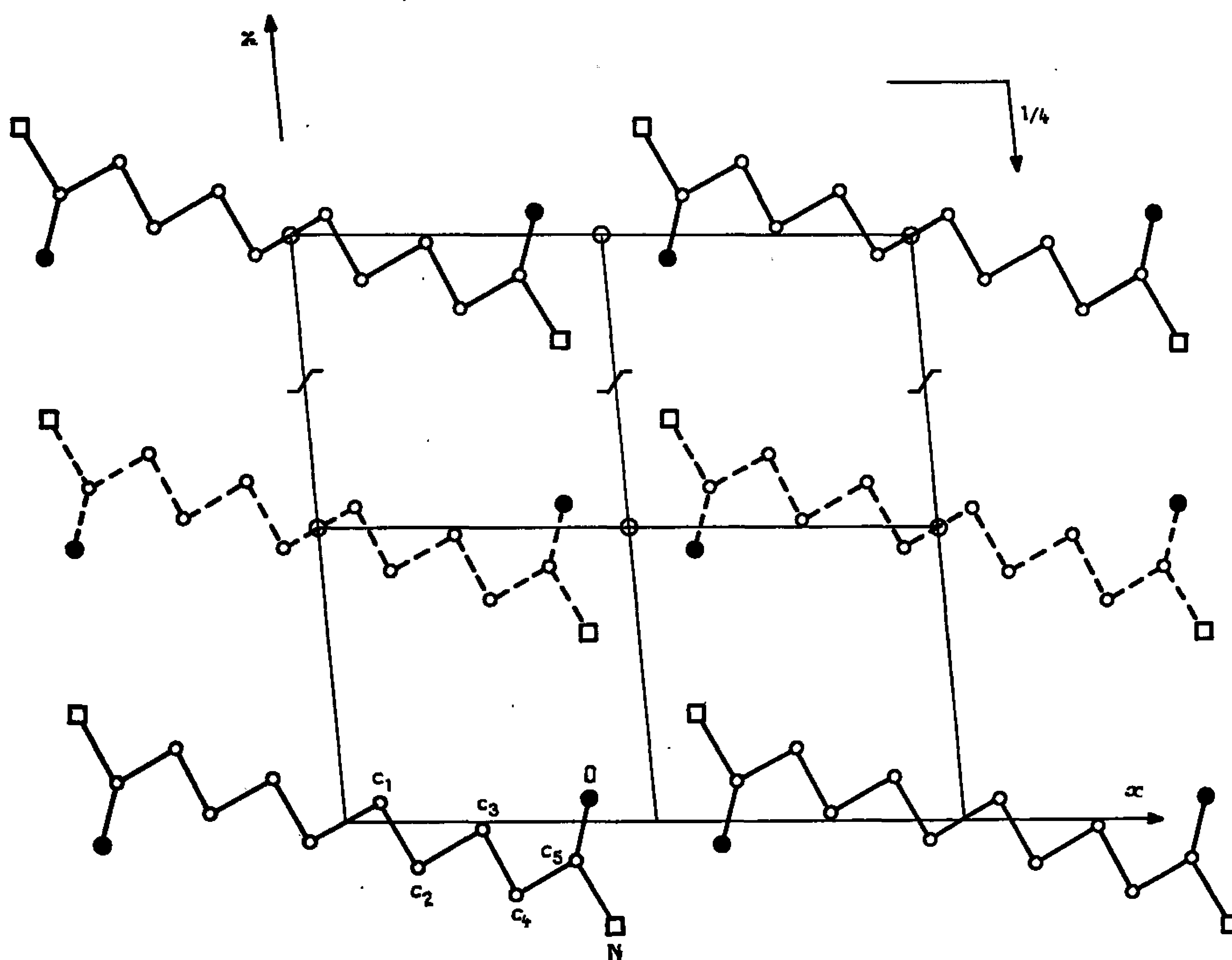


Fig. 1. — Projection de la structure suivant Oy.

La mesure des paramètres de la maille cristalline a donné les résultats suivants :

$$\left.\begin{aligned} a &= 10,36 \pm 0,01 \text{ Å} \\ b &= 5,66 \pm 0,01 \text{ Å} \\ c &= 9,83 \pm 0,01 \text{ Å} \end{aligned}\right\} \beta = 95^\circ.$$

Le groupe spatial est $P\,2_1/c$ avec 2 molécules par maille.

Les intensités des taches de diffraction obtenues sur un rétigraphe de De Jong ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité. Tous les clichés ont été réalisés avec la radiation K_α du cuivre.

La structure a été déterminée en interprétant les projections de la fonction de Patterson suivant Oy et suivant Oz.

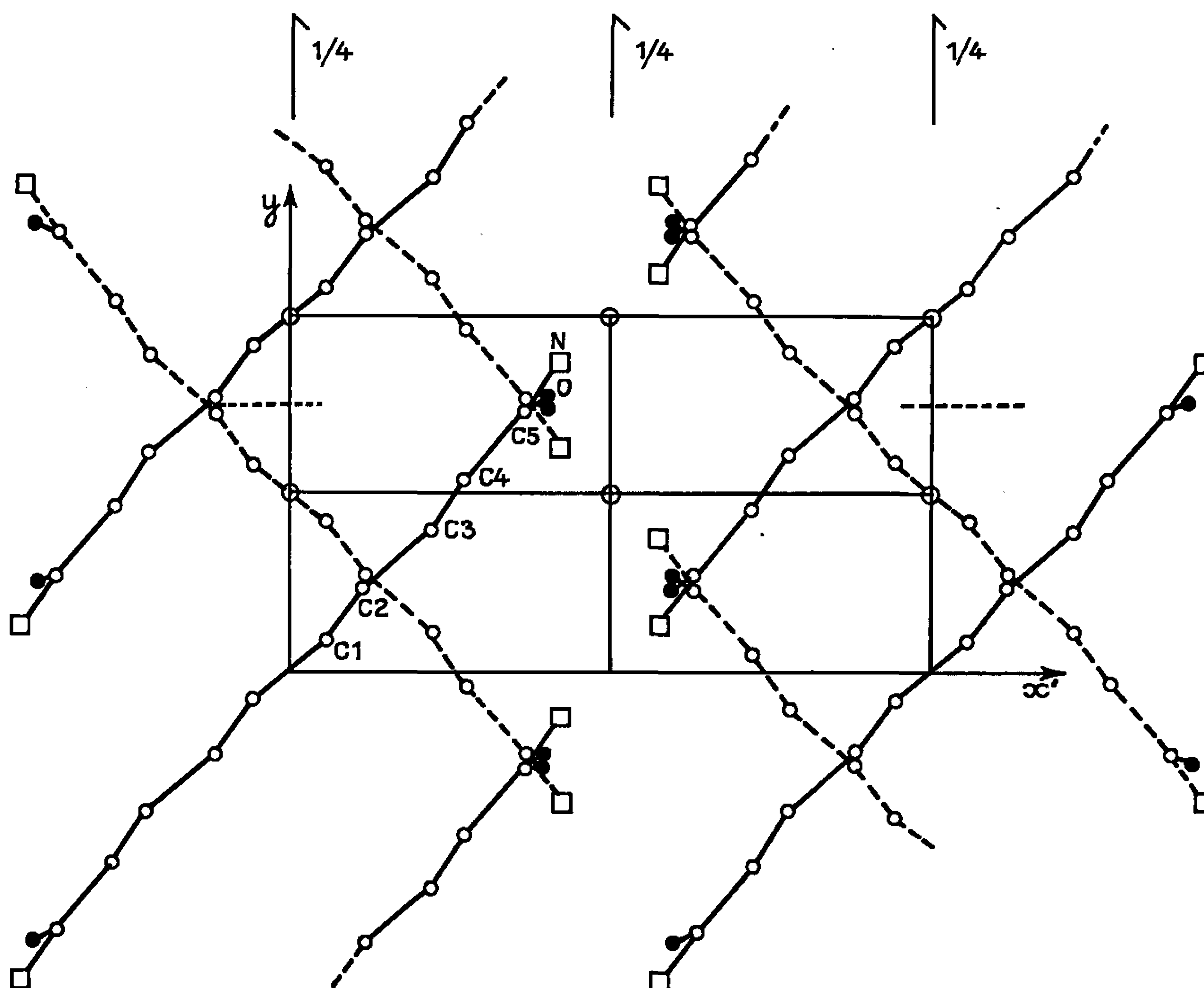


Fig. 2. — Projection de la structure suivant Oz.

L'affinement a été effectué sur un ordinateur I. B. M. 1620 par une méthode de moindres carrés.

Les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote sont localisés. Chacun d'eux est affecté du même coefficient d'agitation thermique : $B_m = 6 \text{Å}^2$. A ce stade de l'affinement le facteur de reliabilité a pour valeur R = 0,17.

Les coordonnées des différents atomes sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C (1).........	0,056	0,082	0,034
C (2).........	0,114	0,228	—0,078
C (3).........	0,221	0,394	—0,012
C (4).........	0,277	0,542	—0,125
C (5).........	0,370	0,736	—0,066
N............	0,423	0,872	—0,159
O............	0,397	0,767	0,055

Nous avons utilisé les 470 taches de diffraction observables sur les clichés. L'affinement se poursuit actuellement afin de localiser les atomes d'hydrogène et d'affecter chaque atome d'un coefficient thermique anisotrope.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la diméthyl-2.3 naphtoquinone-1.4*. Note (*) de Mme **Micheline Breton**, présentée par M. Jean Wyart.

La diméthyl-2.3 naphtoquinone-1.4 de formule chimique $C_{12}H_{10}O_2$ cristallise dans le système monoclinique.

Des cristaux jaunes allongés suivant la rangée [100] ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dibromo-2.3 naphtoquinone-1.4 dans l'acide acétique pur.

Les paramètres mesurés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$$a = 7{,}52 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$b = 8{,}35 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$c = 14{,}97 \pm 0{,}03\ \text{Å},$$
$$\beta = 91°40'.$$

Groupe spatial $P\,2_1/n$; 4 molécules par maille.

Densité : calculée, 1,21 ; mesurée, 1,20.

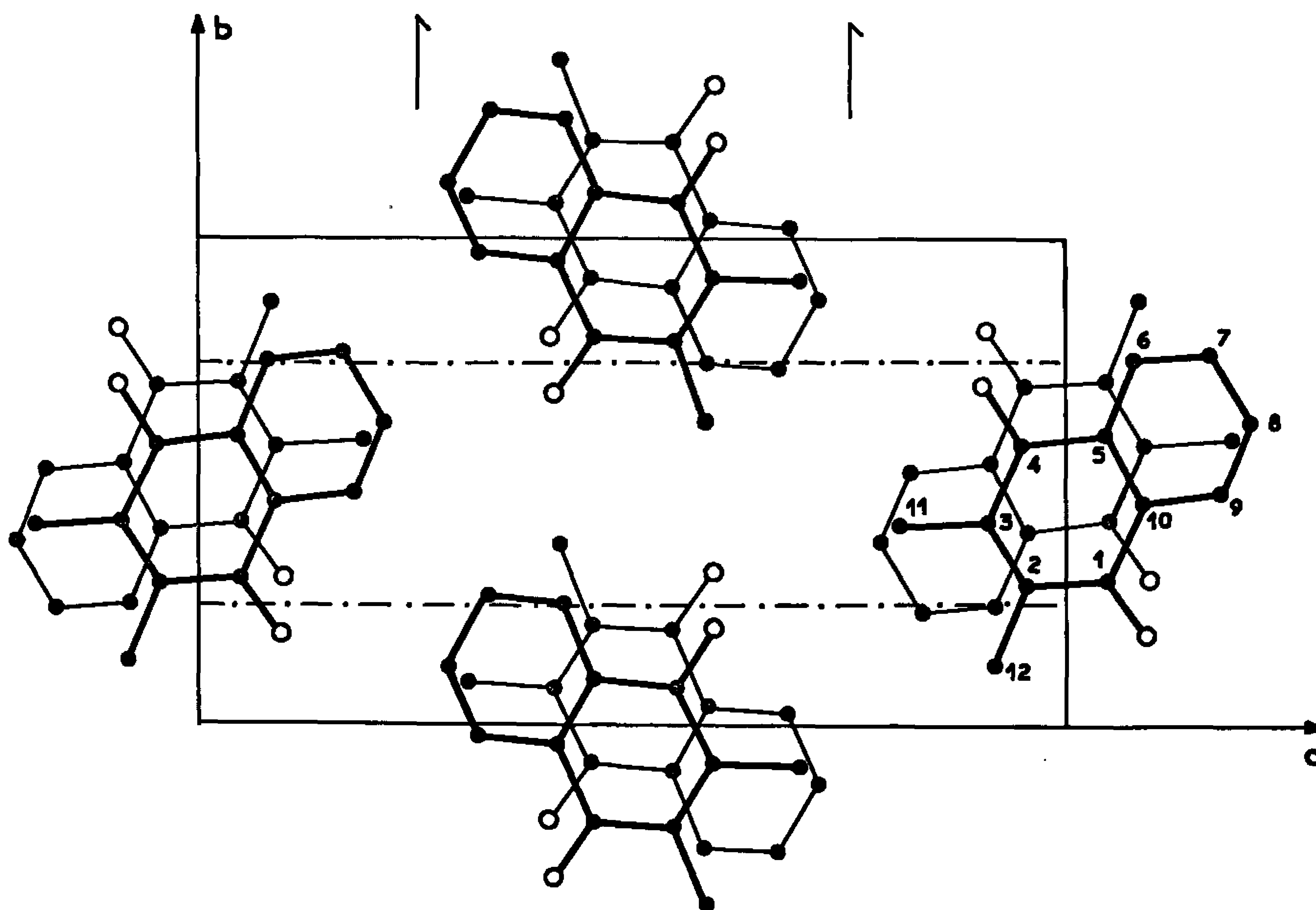


Fig. 1.

Les mesures des intensités diffractées ont été effectuées visuellement sur rétigrammes de De Jong par comparaison avec une échelle standard.

Les projections (100) et (001) de la structure sont représentées sur les figures 1 et 2.

L'affinement à trois dimensions effectué sur ordinateur I. B. M. 1620 porte sur 767 plans indépendants.

Au stade actuel d'affinement le facteur de reliabilité est R = 0,18, le coefficient moyen d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes étant B = 4,8 Å^2.

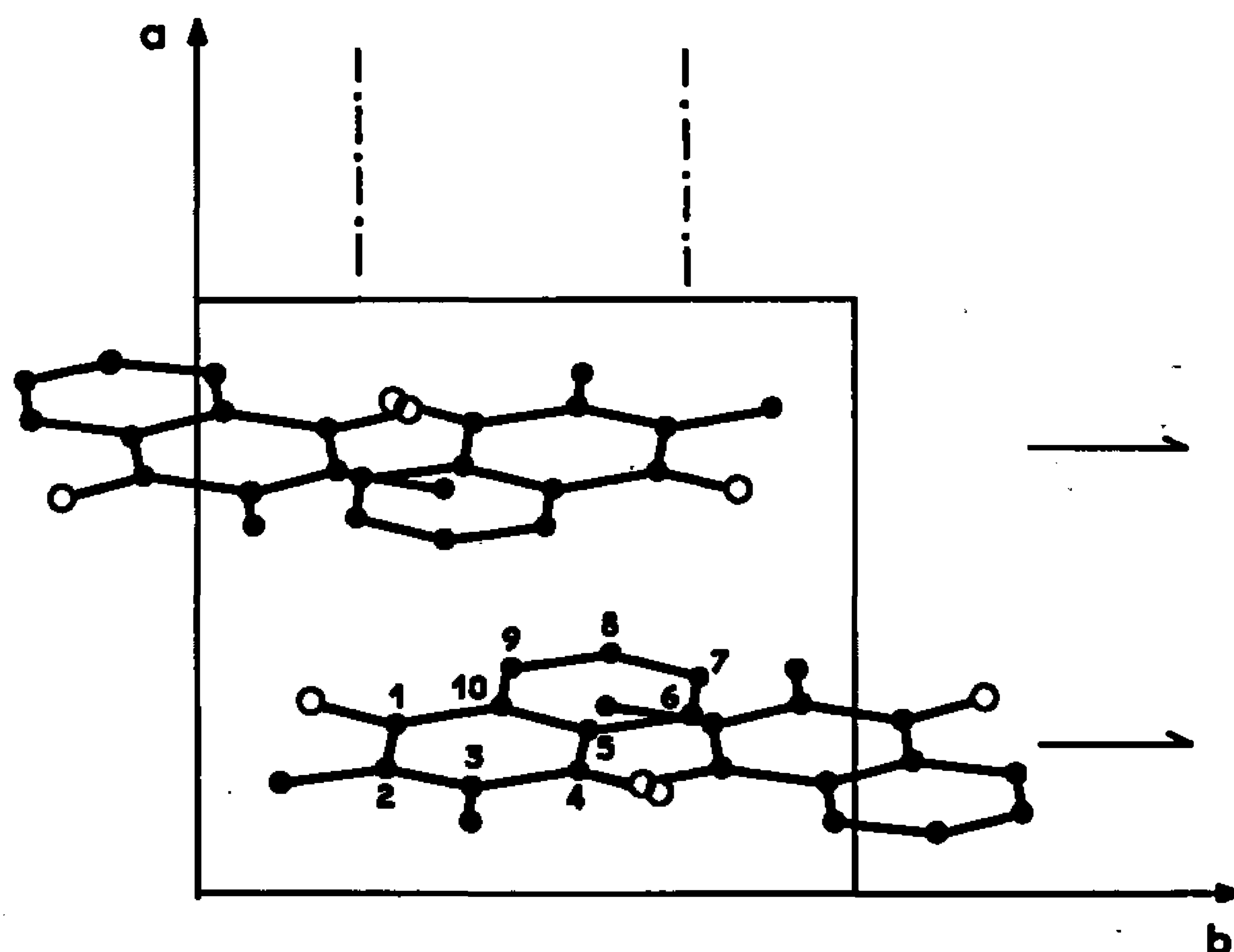


Fig. 2.

Les coordonnées atomiques sont les suivantes :

C_1	0,284	0,294	0,044
C_2	0,215	0,284	—0,052
C_3	0,182	0,420	—0,099
C_4	0,207	0,577	—0,060
C_5	0,279	0,592	0,037
C_6	0,304	0,748	0,072
C_7	0,366	0,756	0,161
C_8	0,404	0,620	0,212
C_9	0,378	0,470	0,175
C_{10}	0,316	0,454	0,085
C_{11}	0,118	0,415	—0,197
C_{12}	0,183	0,116	—0,086
O_1	0,165	0,698	—0,102
O_4	0,316	0,174	0,087

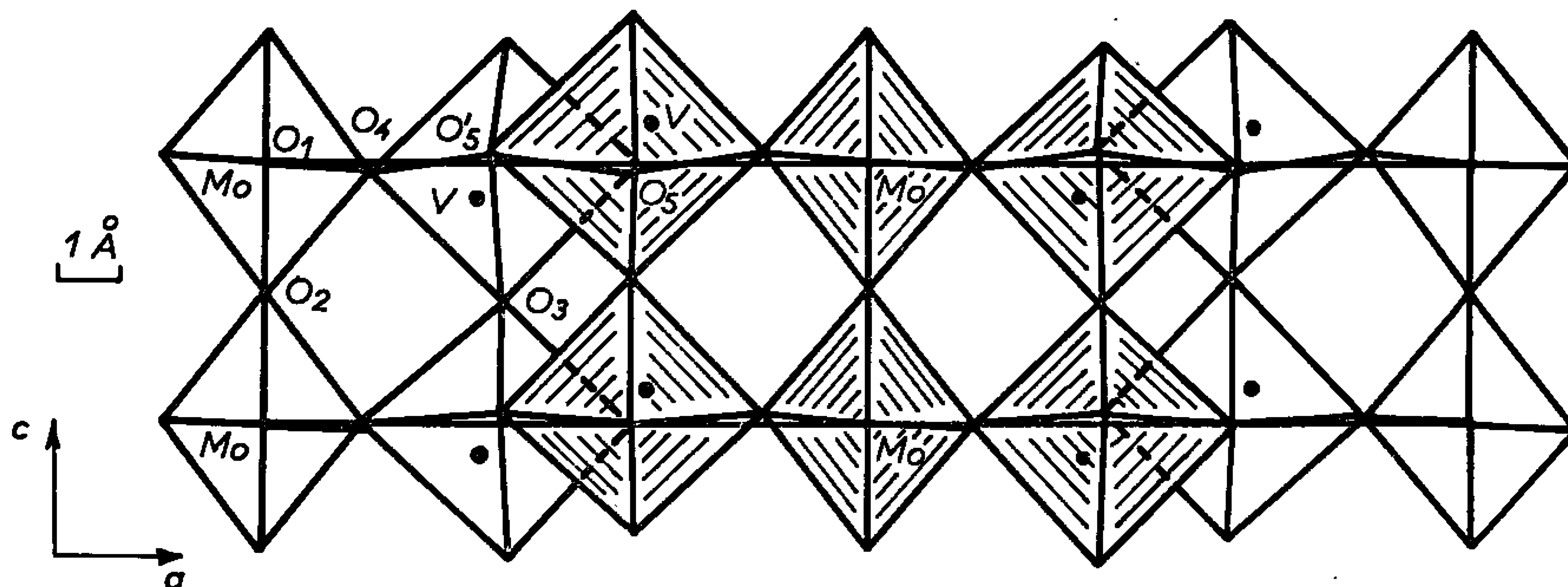
Nous poursuivons le travail d'affinement afin de préciser les positions atomiques et les valeurs des coefficients d'agitation thermique isotropes et anisotropes.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

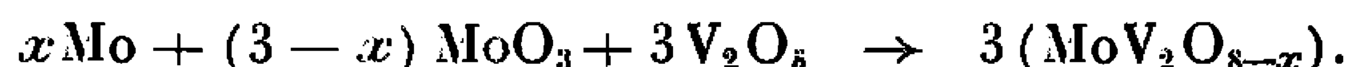
CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase* MoV_2O_8. Note (*) de Mlle **Paulette Pailleret**, MM. **Jacques Borensztajn**, **William Freundlich** et **Alexandre Rimsky**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système molybdène-vanadium-oxygène a permis de mettre en évidence la phase MoV_2O_8 (1). Dans le domaine de composition MoV_2O_{8-x}, avec $0 \leq x < 0{,}2$, nous avons trouvé deux phases, l'une orthorhombique pour $x = 0$, l'autre monoclinique pour $x > 0$.



Projection de la structure sur le plan (010).

La première phase est obtenue par chauffage à 750° d'un mélange équimoléculaire MoO_3-V_2O_5 à l'air, tandis que la seconde est obtenue en tubes scellés sous vide, portés à 750°, suivant la réaction



$$x\,Mo + (3 - x)\,MoO_3 + 3\,V_2O_5 \rightarrow 3\,(MoV_2O_{8-x}).$$

Ces deux phases ont les mêmes paramètres (2) :

$$a = 19{,}40\ \text{Å}, \qquad b = 3{,}62\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}13\ \text{Å},$$

$\beta \simeq 90°$ pour la forme monoclinique (volume de la maille $V = 290\ \text{Å}^3$).

La densité pienométrique est $d = 3{,}70$, la densité théorique 3,73 avec $Z = 2$ molécules par maille.

L'existence des seules réflexions (hkl) pour $h + k = 2n$ donne les différents groupes d'espace possibles pour la structure monoclinique : C 2, C m ou C $2/m$ et pour la structure orthorhombique : C mmm, C222 ou C $2mm$.

Pour la structure monoclinique, les intensités sur les clichés de Weissenberg, des strates ($h0l$) et ($h1l$) ont été mesurées au densitomètre et corrigées des facteurs géométriques et physiques. Nous n'avons pas tenu compte de l'absorption en raison des très petites dimensions de nos cristaux, car nous avions

$$\mu = 468\ \text{cm}^{-1} \quad \text{pour } \lambda K_\alpha Cu \qquad \text{et} \qquad \mu R = 0{,}94.$$

L'interprétation des projections de Patterson suivant $\vec{b}$ avec et sans pic d'origine, ainsi que des sections de Patterson P (u, v_0, w) pour $v_0 = 0$ et $v_0 = 1/2$ nous a permis de donner les positions des atomes. Un affinement sur un programme procédant par essais et retouches (J. Borensztajn et A. Rimsky, à paraître) dans le groupe le plus symétrique C $2/m$ a permis d'obtenir un facteur de reliabilité $R = \left(\sum |F_0 - F_c|\right) / \sum |F_0|$ pour les taches $h0l$ de 0,26.

Les coordonnées des atomes sont les suivantes pour des atomes placés sensiblement dans le plan xOz.

Atomes.	Positions de Wyckoff.	x.	z.
Mo	2 (*a*)	0	0
V	4 (*i*)	0,187	0,152
O_1	2 (*b*)	0,500	0
O_2	2 (*c*)	0	0,500
O_3	4 (*i*)	0,192	0,556
O_4	4 (*i*)	0,085	0,013
O_5	4 (*i*)	0,311	0,022

Les résultats obtenus jusqu'ici permettent d'envisager un assemblage d'octaèdres distordus MoO_6 et VO_6 liés entre eux par des sommets. Les octaèdres VO_6 sont reliés deux à deux par une arête commune $O_5O'_5$. Ces chaînes d'octaèdres rappellent la structure de Nb_3O_7F [3] dans laquelle le vanadium et le molybdène remplacent systématiquement le niobium dans les octaèdres Nb $(O, F)_6$.

Ceci confirme l'hypothèse donnée récemment par Eick et Kihlborg [4] sur l'arrangement de la structure.

Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la présence dans les séries de Fourier de deux maximums de densité électronique très voisins. En effet, une projection généralisée de Patterson a montré que ces deux pics étaient au même niveau y. L'un d'eux correspond dans l'hypothèse précédente à un atome de vanadium. On peut interpréter le second en admettant une faute d'empilement déjà signalée par Eick et Kihlborg [4]. Nous avons déterminé le vecteur de translation de cette faute qui fait correspondre un atome de molybdène au second pic et dont les composantes sont approximativement :

$$x = 0{,}37, \qquad z = 0{,}19.$$

Cette faute d'empilement permettrait d'expliquer la non-stœchiométrie de la phase.

L'affinement des positions atomiques de cette structure, se poursuit afin de déterminer la probabilité de faute et de préciser son vecteur de translation. Une étude dans les groupes non centrés doit être faite; en effet, le test de Wilson [5] donne pour le rapport $\left(\sum F\right)^2 / n \sum F^2$ la valeur

0,745. Les valeurs théoriques de ce rapport sont pour une structure centrée 0,637 et pour une structure non centrée 0,785. La structure étudiée est donc vraisemblablement non centrée. Une étude comparée des structures de cette phase et de la phase orthorhombique est en cours.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) MAGNELI et BLOMBERG, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 585.
(2) W. FREUNDLICH et P. PAILLERET, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 153.
(3) S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 2339.
(4) H. EICK et L. KIHLBORG, *Nature*, 211, 1966, p. 516.
(5) WILSON, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 318.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
et *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie*
associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — $KPbO_2$, *oxyde mixte de plomb divalent et tétravalent. Le système* $KPbO_2$-$KTlO_2$. Note (*) de MM. **Claude Fouassier** et **Paul Hagenmuller**, transmise par M. Paul Pascal.

Un composé $KPbO_2$ dans lequel les atomes de plomb possèdent les degrés d'oxydation 2 et 4 a été préparé par diverses méthodes. Deux variétés allotropiques ont été mises en évidence avec point de transformation réversible à 640°C, celle de haute température est isotype de $NaFeO_2\alpha$. $KPbO_2$ donne avec $KTlO_2$ des solutions solides $KPb_xTl_{1-x}O_2$ ($x \leq 0,45$). Celles-ci existent sous deux formes allotropiques : l'une isotype également de $NaFeO_2\alpha$, l'autre hexagonale. Le diagramme d'équilibre a été précisé.

L'étude du système plomb-oxygène-potassium nous a permis d'isoler plusieurs composés oxygénés ternaires dans lesquels le plomb se trouve au degré d'oxydation 4 [(1), (2)]. Ces plombates de formules K_2PbO_3, $K_2Pb_2O_5$, $K_4Pb_5O_{12}$ et $K_2Pb_3O_7$ correspondent respectivement aux

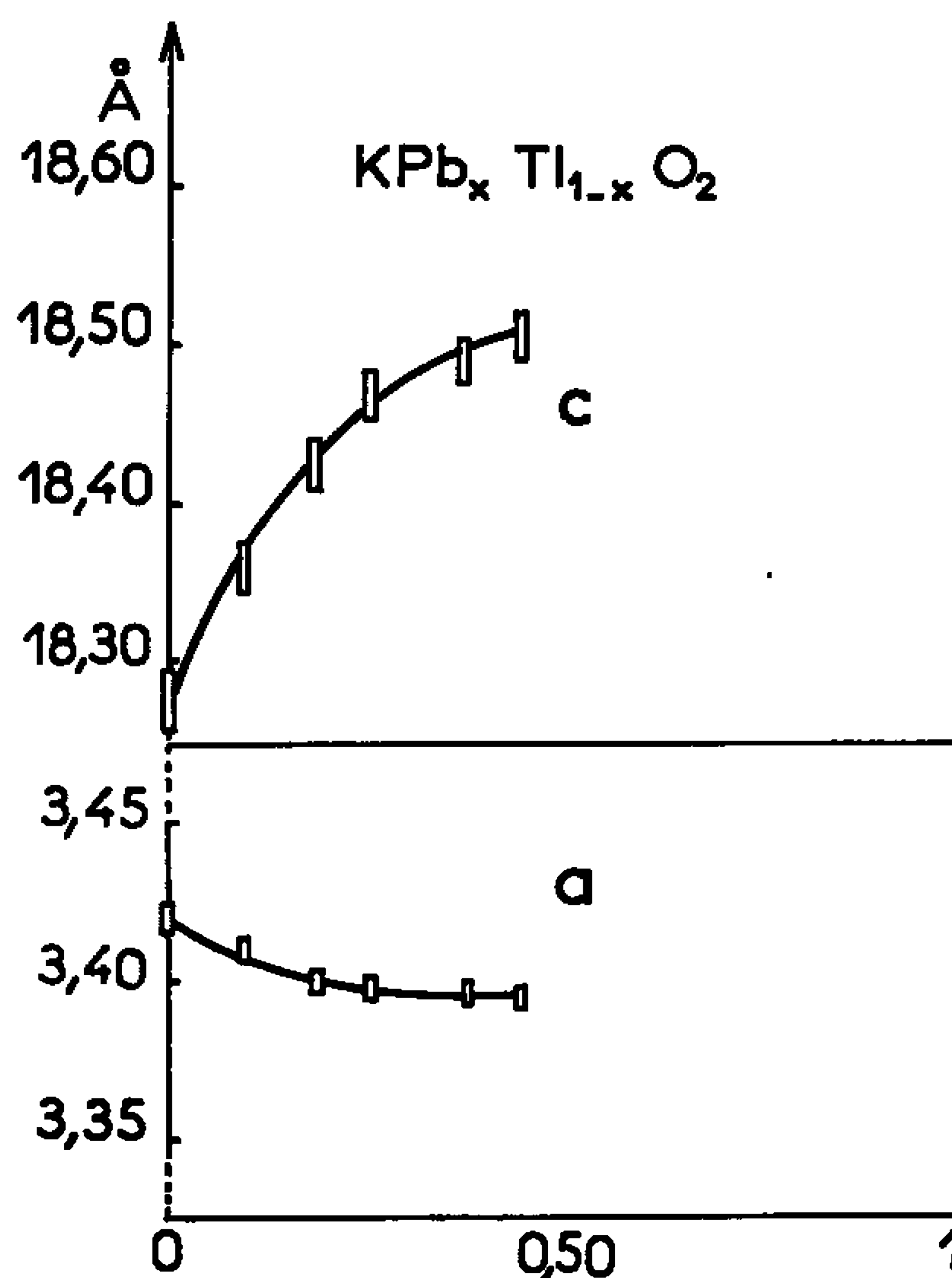


Fig. 1.

rapports moléculaires $PbO_2/K_2O = 1$, 2, 2,5 et 3. Le métaplombate K_2PbO_3 est obtenu par action de KOH ou K_2O sur PbO_2 ; $K_2Pb_2O_5$ résulte de l'interaction de PbO_2 et K_2PbO_3, $K_4Pb_5O_{12}$ et $K_2Pb_3O_7$ d'une hydrolyse ménagée de K_2PbO_3 ou de la dégradation thermique de $K_2Pb(OH)_6$.

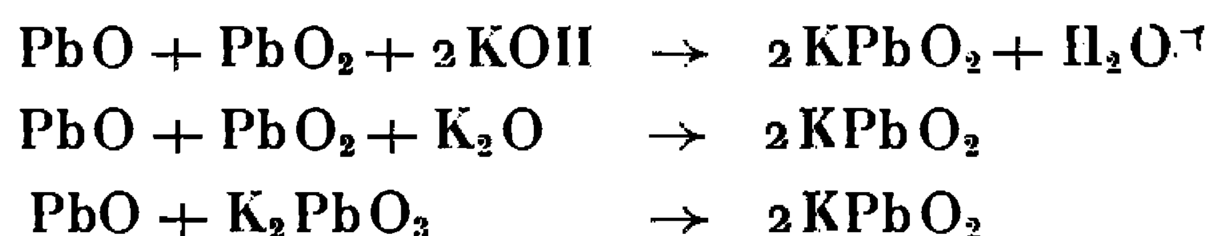
Les structures de ces plombates ont été comparées à celles des titanates, stannates et zirconates correspondants ([3]).

A 600°C sous azote le diplombate $K_2Pb_2O_5$ se décompose avec départ d'oxygène et formation d'une phase inédite $KPbO_2$:



$$2K_2Pb_2O_5 \rightarrow 4KPbO_2 + O_2\nearrow$$

Cette phase apparaît lors de la dégradation thermique des autres plombates, soit avec libération de K_2O dans le cas de K_2PbO_3, soit mélangée à PbO dans celui de $K_4Pb_5O_{12}$ et $K_2Pb_3O_7$. Nous avons préparé également $KPbO_2$ par action à 500°C de KOH ou de K_2O sur le mélange stœchiométrique de PbO et de PbO_2, ou encore en faisant agir PbO sur le métaplombate à 600°C :



$$PbO + PbO_2 + 2KOH \rightarrow 2KPbO_2 + H_2O\nearrow$$
$$PbO + PbO_2 + K_2O \rightarrow 2KPbO_2$$
$$PbO + K_2PbO_3 \rightarrow 2KPbO_2$$

L'oxyde ternaire $KPbO_2$ se présente sous forme d'une poudre jaune très hygroscopique; il fond à 650°C. Sous pression d'oxygène d'une atmosphère il s'oxyde dès 300°C en donnant un mélange stœchiométrique de K_2PbO_3 et de $K_2Pb_3O_7$.

$KPbO_2$ est diamagnétique : le plomb s'y trouve donc simultanément aux degrés d'oxydation 2 et 4, propriété qu'exprime la formule $K_2Pb^{II}Pb^{IV}O_4$.

TABLEAU I.

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,32.....	86	3,50......	10	2,599.....	100	2,052.....	10
5,94.....	10	3,30......	6	2,562.....	45	1,994.....	4
4,94.....	68	3,13......	82	2,547.....	43	1,946.....	4
4,55.....	16	2,998.....	67	2,513.....	21	1,909.....	12
3,98.....	14	2,889.....	45	2,443.....	5	1,896.....	10
3,57.....	8	2,855.....	39	2,361.....	12	1,864.....	13

$KPbO_2$ peut être mis en évidence sous deux formes allotropiques. Les méthodes de préparation précédentes mènent à une variété basse température, dont le spectre Debye-Scherrer figure au tableau I; le système cristallin n'a pu en être déterminé. Chauffée au-delà de 640°C et trempée, elle se transforme en une seconde variété, isotype de la variété rhomboédrique du ferrite de sodium $NaFeO_2\alpha$ (groupe d'espace D^5_{3d}). Les atomes d'oxygène constituent des couches perpendiculaires à l'axe ternaire de succession ABC ABC.

Les atomes de plomb et de potassium s'insèrent alternativement entre les plans oxygénés en occupant les sites octaédriques. Les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a = 3,358 \pm 0,006\,\text{Å}, \qquad c = 18,56 \pm 0,02\,\text{Å}.$$

Ceux-ci sont proches des paramètres de l'oxyde ternaire $KTlO_2$ préparé par R. Hoppe et G. Werding [4] qui est également de type $NaFeO_2\,\alpha$. Des cristaux mixtes de formule $K_2[Pb^{II}_x Pb^{IV}_x Tl^{III}_{2(1-x)}]O_4$ s'obtiennent par chauffage à 650°C de mélanges $KPbO_2$-$KTlO_2$, suivi de trempe, pour $0 < x \leqq 0,45$. La figure 1 donne la variation des paramètres hexagonaux en fonction de la composition.

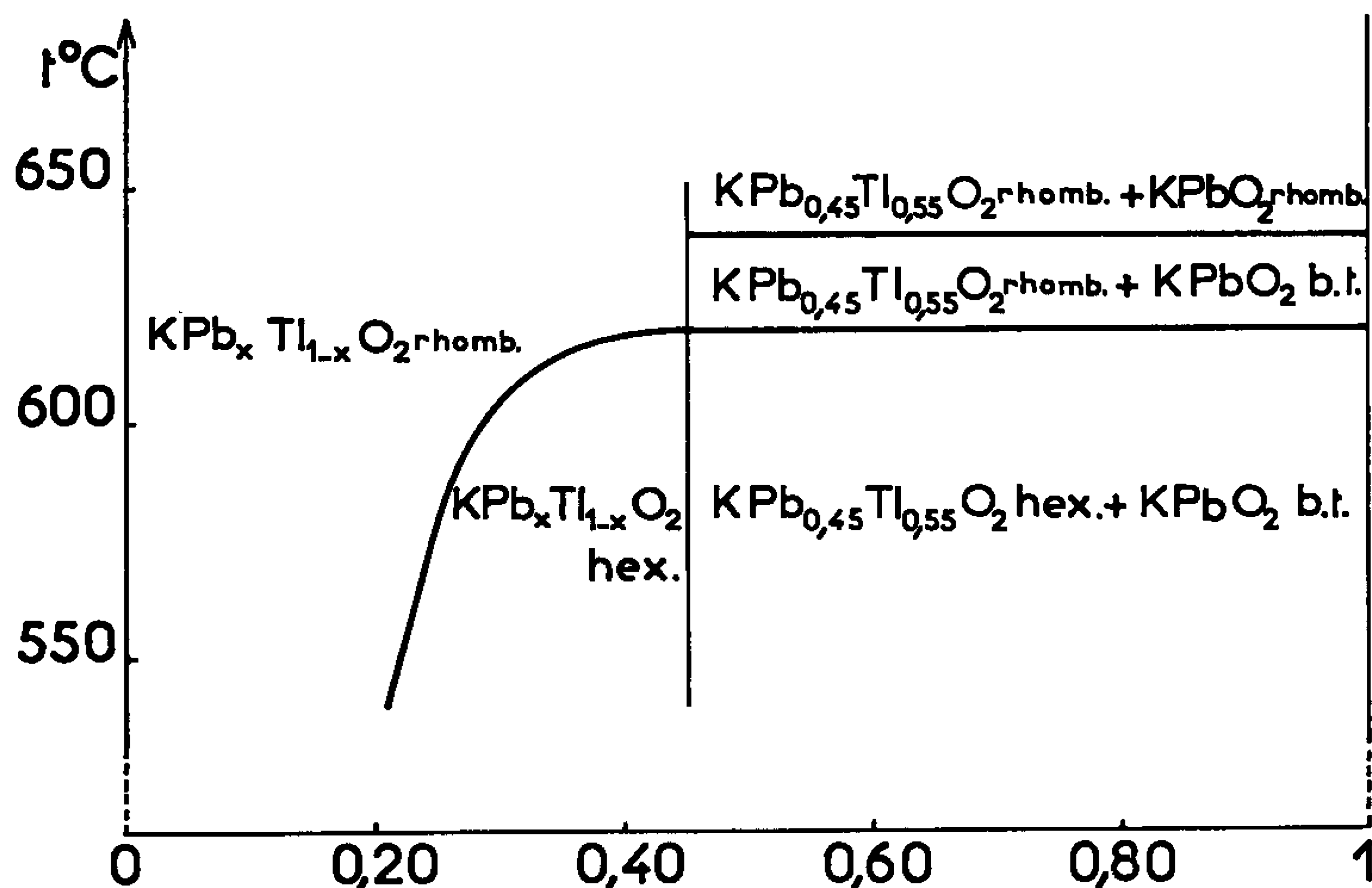


Fig. 2.

Pour $0,21 \leqq x \leqq 0,45$ des recuits effectués à température suffisamment basse permettent d'obtenir ces solutions solides sous une nouvelle forme de symétrie hexagonale. La transformation est réversible; température et vitesse de transformation rhomboédrique → hexagonale croissent avec la teneur en plomb.

Pour les mélanges plus riches en plomb les solutions solides limites obtenues coexistent avec $KPbO_2$. L'absence de solutions solides de composition proche de $KPbO_2$ semble impliquer dans $KPbO_2$ un ordre à grande distance entre atomes de Pb^{II} et Pb^{IV}. La figure 2 donne le diagramme d'équilibre.

Le paramètre a ne varie pratiquement pas lors de la transformation rhomboédrique → hexagonale, mais la valeur du paramètre c est sensible-

ment divisée par trois (tableau II). On en déduit que dans la phase hexagonale les couches d'oxygène se succèdent dans un ordre différent de ABC ABC,

TABLEAU II.

	$KPb_{0,45}Tl_{0,55}O_2$.	
	Hexag.	Rhomb.
a (Å)...............	3,356	3,394
c (Å)...............	6,289	18,52

atomes alcalins et atomes lourds s'insérant alternativement également entre les plans oxygénés.

Aucun composé de formule $MPbO_2$ n'a été mis en évidence dans les systèmes plomb-oxygène-sodium et plomb-oxygène-rubidium.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) C. Fouassier, M. Tournoux et P. Hagenmuller, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1811.

(2) M. Tournoux et C. Fouassier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 280, 1965, p. 1834.

(3) *International Symposium of alkali Metals* (*J. Chem. Soc.*, à paraître).

(4) R. Hoppe et G. Werding, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, 1961, p. 174.

(*Service de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S.,* 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un perfluorure de nickel à l'état non complexé.* Note (*) de M. MICHEL PAGE, présentée par M. Paul Pascal.

Un perfluorure de nickel non complexé, extrêmement réactif et instable de couleur rouge intense, F_6Ni, possédant 4 atomes de fluor « actif », se forme par attaque d'une anode de nickel au contact de laquelle apparaît le fluor dans des conditions particulières d'électrolyse du fluorure suracide FK.3FH, en utilisant une cellule électrolytique spécialement adaptée à sa sédimentation et à sa séparation.

INTRODUCTION. — Au cours de la préparation du fluor par électrolyse, en tenant compte des modifications apportées à la méthode de Moissan par Lebeau et Damiens en 1931, nous observions souvent, à la suite de l'épuisement en fluor de certains « bains », la présence de ce que nous appelions *le produit rose*, soit mélangé à toute la masse solidifiée de l'électrolyte, soit localisé près de l'anode centrale de nickel. En vue de l'enrichissement du « produit rose », que l'analyse a révélé être un *perfluorure de nickel* et de l'élucidation des conditions *optimales* de formation, nous fûmes amené à adopter un dispositif assez compliqué, réalisé de nos mains et qui sera décrit en détail ailleurs. Nous avons réussi sa production et facilité sa séparation de l'électrolyte et sa récupération, par l'association du magnésium (à 2 % de *manganèse*), peu attaquable et du « *téflon* », matière plastique fluorée absolument inattaquable au fluor pour toutes parties d'appareil au contact du *perfluorure*.

CONDITIONS OPTIMALES DE FORMATION DU PERFLUORURE. — Un bon rendement en perfluorure nécessite une assez forte intensité du courant d'électrolyse : les meilleures préparations furent faites d'abord avec 8,5 A sous 30 V, puis 60 V, soit une densité de courant de 4,25 A/dm^2. L'électrolyse se faisant à partir du sel FK.3 FH, qui fond à 56°, il est nécessaire de chauffer de façon croissante pour maintenir la fusion au fur et à mesure de l'appauvrissement en acide FH, mais on a pu constater que cette élévation de température nuisait à la formation du perfluorure. La meilleure préparation se fit en arrêtant l'électrolyse quand il aurait été nécessaire de dépasser 100°.

En règle générale, le rendement est d'autant meilleur, que la densité de courant est plus élevée et la température de l'électrolyte en fusion FK.3 FH, *plus basse.*

Des expériences plus précises à ce sujet ont montré qu'à partir de 12 A environ, l'*effet Joule* dû à l'électrolyse est suffisant pour entretenir la température nécessaire au maintien de l'état de fusion de l'électrolyte et que tout chauffage extérieur devient inutile et même nuisible.

Au-delà de 12 A et jusqu'à 20 A, il faut décalorifuger, puis refroidir. Nous dûmes alors fabriquer un système de refroidissement efficace : « serpentin » de tube de cuivre à spires jointives, soudé à un cylindre de « feuillard » de cuivre, applicable au contact de l'extérieur de la « cellule ». Il y circule de l'eau de fusion de glace, aspirée et refoulée par une petite pompe.

Un support à niveau variable de grande amplitude, permet de dégager peu à peu le dispositif chauffant et de maintenir une température *optimale* d'environ 100°, évitant la « pyrolyse » du perfluorure déjà formé dans un électrolyte assez fluide pour sa sédimentation.

Purification du perfluorure « brut ». — La moindre trace d'humidité amenant la décomposition rapide du produit, il n'est possible de le débarrasser du FK et du *fluorure vert* F_2Ni, qui le souillent, que par un lessivage en épuisement continu par le *seul solvant anhydre possible, à la fois de* FK *et de* F_2Ni, l'*acide fluorhydrique anhydre*. Après de nombreux mécomptes, un appareil définitif, qui sera lui aussi décrit ultérieurement, donna entière satisfaction : c'est une sorte de *Soxhlet* à épuisement continu réalisé en cuivre et « *hostaflon* », *inaltérable à* F *et* FH *et translucide*. La filtration s'est faite tout d'abord sur un tissu grossier réalisé par nous avec des fibres de « *téflon* » comprimées et entrecroisées, puis sur une rondelle de tissu spécial de « *téflon* ».

Le dispositif adopté communique avec l'atmosphère avec interposition d'un absorbeur de l'excès de vapeur de FH, en cuivre à granulé de *fluorure de sodium*, puis d'une colonne desséchante à *ponce sulfurique*.

Isolement du perfluorure de nickel. — Il est indispensable de chasser les dernières quantités de FH *anhydre* en le condensant à l'aide de *neige carbonique* dans la base de cuivre, seule ainsi refroidie, de l'appareil ci-dessus, en rétablissant la communication avec l'air libre, *afin que la vapeur d'acide soit remplacée par de l'air sec, ce qui évite une dépression qui provoquerait la décomposition du perfluorure avec départ de fluor.*

Enfin pour priver le perfluorure des dernières traces d'acide, il importe de transférer vivement la « chambre » à perfluorure, bien bouchée et toujours maintenue à très basse température, dans un tube fermé transparent de *Lusteroïd*, muni d'un dispositif de balayage par de l'azote desséché sur SO_4H_2. Ainsi nous avons pu soustraire le perfluorure encore plus ou moins souillé de FH anhydre à l'air humide extérieur. Toutes les manipulations nécessaires ont été, dans ce but, exécutées en « *boîte à gants* » *à sas et double porte* remplie d'azote desséché par de l'*actigel*. Nous avons poursuivi le lent balayage par l'azote sec des jours durant. Nous avons alors constaté, toujours en manipulant dans la « *boîte à gants* » où nous avions introduit le réactif nécessaire (*iodure de sodium sec* dans l'*acétone anhydre*) que le résidu de ce long traitement, *possédait effecti-*

vement un pouvoir oxydant considérable, car il provoquait, en présence de ce réactif, une libération d'*iode massive et instantanée*, alors que le perfluorure « brut », très impur ne libère l'iode dans les mêmes conditions que très lentement.

Analyse. — Étant données les grandes difficultés éprouvées pour isoler le produit, nous avons dû nous contenter de déterminer sa constitution probable en l'analysant à l'état « brut », compte tenu de son mélange avec une grande quantité de FK plus ou moins acide. Le nickel était dosé gravimétriquement par la méthode à la diméthylglyoxime.

Il nous est vite apparu qu'une partie importante du fluor « actif » serait perdue par action sur l'eau, solvant de l'iodure de potassium; dès lors, nous avons adopté pour déterminer le pouvoir oxydant du perfluorure, l'*iodure de sodium sec* en solution dans l'*acétone desséchée sur* Cl_2Ca *anhydre*. Nous avons aussi éliminé les causes d'erreur dans le dosage gravimétrique du nickel : les fluorures et l'acide fluorhydrique dans la liqueur d'analyse étant gênants, nous avons dû les en séparer à l'état de F_2Ca. Nous sommes ainsi arrivé à des valeurs de fluor « actif » et de nickel correspondant sensiblement à :

4 atomes de fluor « actif » pour 1 atome de nickel.

Le produit serait donc de l'*hexafluorure de nickel* avec 4 atomes de *fluor « actif »*, plus faiblement liés au nickel que les deux autres. Ce résultat est à considérer avec quelques réserves, car il a été impossible d'utiliser le même prélèvement de perfluorure « brut » pour le dosage du fluor « actif » et du nickel : en effet, lors d'analyses antérieures, nous avions observé que la présence de *thiosulfate* et de ses dérivés (*tétrathionate*) après dosage de l'iode dans le milieu acide où il reste à doser le nickel, rend la méthode à la diméthylglyoxime *inapplicable*.

Le résultat ci-dessus n'a pu donc être obtenu, qu'en utilisant des échantillons différents de produit « brut » pour le dosage du fluor « actif » et du nickel (deux fragments obtenus par cassure d'un même petit morceau) en admettant un pourcentage identique de nickel dans les deux échantillons, ce qui n'était qu'approximativement vrai.

Des circonstances adverses nous ont empêché d'analyser le perfluorure *pur* isolé après bien des échecs, comme décrit ci-dessus. Dans ce but, nous avions mis au point une méthode analytique basée sur l'emploi du *sulfate de dicyandiamidine*, selon la technique de P. Fluch (1926), pour faire une analyse complète *nickel et fluor actif*, sur un même échantillon de perfluorure pur.

Propriétés. — Le perfluorure de nickel ne paraît plus se former dans la cellule d'électrolyse, quand la température de l'électrolyte excède 100°; en fait, il subit alors une décomposition *thermique*, au fur et à mesure de sa formation. Il est *instable sous vide :* en cherchant pour l'isoler, à le

priver du FH anhydre encore retenu, par le « *vide* » *sec* d'une « trompe » à eau, avec interposition d'un « barboteur » d'acide sulfurique concentré, il y a en 10 mn environ, *décomposition avec dégagement de fluor :* celui-ci est révélé par le procédé suivant : on a opéré dans une *cloche à vide enduite complètement d'huile de vaseline*, pour éviter une attaque directe du verre par l'acide FH, en orientant le récipient d'hostaflon à perfluorure, perpendiculairement à la paroi enduite, son ouverture se trouvant très près de celle-ci. Ainsi on a constaté qu'une zone très limitée de la paroi de verre vaselinée, se trouvant donc en face de cette ouverture, a été « *dépolie* » *par le* FH *résultant de la destruction locale par le fluor dégagé* de l'huile de vaseline protégeant la paroi de son action.

Le produit rose impur apparaît *rouge grenat* au cours de la purification, tant qu'il est en présence d'acide FH parfaitement anhydre au sein duquel il se « sédimente »; il y est *insoluble*, tandis que FK et F_2Ni, *qui le colore en vert*, restent en solution. L'eau le décompose rapidement avec production d'acide fluorhydrique, de fluorure vert F_2Ni et d'*oxygène ozonisé;* l'*eau oxygénée* H_2O_2 paraît le décomposer *encore plus rapidement* en fournissant les mêmes produits, en particulier de l'*ozone* décelable par la *tétrabase*. De même que l'iode des iodures, le perfluorure libère le *brome* des bromures et le *chlore* des chlorures.

Considérations théoriques générales et conclusions. — Certains électrons du nickel, *célibataires* et même appariés de la *sous-couche* interne *insaturée* située immédiatement sous la couche externe des *électrons de valence* avec un *niveau d'énergie* immédiatement inférieur et voisin de celui de la couche externe, pouvant devenir « électrons de valence », il paraît raisonnable de penser que d'autres « *perfluorures* » *non complexés* à propriétés au moins aussi intéressantes, pourraient être obtenus en utilisant comme anodes attaquables par le fluor dégagé à leur contact, qui est particulièrement réactif à l'état d'ion F^-, les autres *métaux de transition* de la même *période* de la *classification périodique de Mendèlèièv*, manifestant des *valences maximales :* ceux de la même « *triade* », *cobalt* et *fer*, *qui ressemblent le plus au nickel*, et ensuite les six métaux de la *mine du platine*.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(19, *rue Lamartine, Cœuilly-Champigny, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique et structurale de dodécatungstates réduits dérivés des métatungstates.* Note (*) de Mme CLAUDE M. TOURNÉ et M. PIERRE SOUCHAY, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sels solides obtenus par réduction des métatungstates pour les stades ($2e^-$) et ($6e^-$) vert sont cristallisés. Les sels de potassium, rubidium, ammonium et tétraméthylammonium sont isotypes : structure cubique simple, groupe d'espace probable $P\bar{4}3m$. Les paramètres des sels bleus ($2e^-$) 8 K^+, 6 NH_4^+, 6 Rb^+ sont respectivement 10,684, 11,17 et 11,14 Å; celui des sels verts ($6e^-$) 8 et 9 K^+ est de 10,64 Å. Les positions des atomes sont déterminées pour le sel bleu ($2e^-$) 8 K^+. Elles confirment la conservation de l'anion dodécatungstique.

La réduction électrolytique des métatungstates a permis de préparer des dérivés réduits fortement colorés, dont l'anion a même structure que l'anion métatungstique [(1), (2), (3)].

Les stades de réduction élevés [supérieurs à ($6e^-$) par anion] ne fournissent en général que des composés amorphes fortement hydratés. Cet état amorphe est dû à de nombreuses liaisons hydrogène entre anions hydrogénés et molécules d'eau.

Les stades ($2e^-$) bleu et ($6e^-$) vert donnent des sels cristallisés. Pour ce dernier stade, l'acide et les sels acides (rouge et brun) sont amorphes. Tous ces composés sont isotypes. Leur structure est cubique simple à la température de 25°. Le groupe d'espace le plus probable correspond au groupe ponctuel T_d de l'anion, soit $T_d^1 - P\bar{4}3m$. Cette structure ne dépend ni du cation si celui-ci est simple, ni de l'hydratation du sel. Les mesures de densité montrent que, dans tous les cas, le nombre de molécules par maille est égal à 1. Les paramètres obtenus sont les suivants :

Degré de réduction.	Coloration.	Nature.	Paramètre (Å).	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$
$2e^-$.....	Bleu	$K_8(H_2W_{12}O_{40})$, 11 H_2O	10,684 ± 0,002	4,568	4,579
$2e^-$.....	»	$K_8(H_2W_{12}O_{40})$, 9 H_2O	10,684 ± 0,002	4,519	4,523
$2e^-$.....	»	$Rb_6H_2(H_2W_{12}O_{40})$, 4 H_2O	11,14 ± 0,01	4,011	4,003
$2e^-$.....	»	$(NH_4)_6H_2(H_2W_{12}O_{40})$, 8 H_2O	11,17 ± 0,02		
$6e^-$.....	Vert	$K_8H_4(H_2W_{12}O_{40})$, 12 H_2O	10,64 ± 0,02		
$6e^-$.....	»	$K_9H_3(H_2W_{12}O_{40})$, 12 H_2O	10,64 ± 0,02		

Le sel de rubidium ($2e^-$) a une composition qui varie selon le mode de préparation. Le rapport Rb/anion est supérieur à 6 si le sel est obtenu à partir de la solution réduite ($2e^-$), par addition de RbOH et RbCl.

Par suite de l'impossibilité d'obtenir des monocristaux de taille suffisante, l'étude radiocristallographique a été effectuée sur les diagrammes de poudre avec un goniomètre à compteur. Les positions des atomes sont déterminées par la méthode d'essais et erreurs, d'abord à l'aide des raies simples, puis à l'aide des intensités des raies multiples.

La structure de l'anion réduit peut être envisagée d'après celle du métatungstate selon le modèle de Keggin [([4]), ([5])]. On utilise la notation de Keggin ([5]) et Pauling ([6]) pour les oxygènes. Les positions les plus probables des atomes de l'anion sont les suivantes :

$$12\,\text{W en } 12\,i \left\{ \begin{array}{l} (z, x, x)\ (z, \bar{x}, \bar{x})\ (\bar{z}, x, \bar{x})\ (\bar{z}, \bar{x}, x) \\ (x, z, x)\ (x, \bar{z}, \bar{x})\ (\bar{x}, z, \bar{x})\ (\bar{x}, \bar{z}, x), \qquad \text{où } x = 0{,}23, \quad z = 0; \\ (x, x, z)\ (x, \bar{x}, \bar{z})\ (\bar{x}, x, \bar{z})\ (\bar{x}, \bar{x}, z) \end{array} \right.$$

$$4\,O_{(1)} \text{ en } 4\,e: (x_1, x_1, x_1)\ (x_1, \bar{x}_1, \bar{x}_1)\ (\bar{x}_1, x_1, \bar{x}_1)\ (\bar{x}_1, \bar{x}_1, x_1), \quad \text{où } x_1 = 0{,}10;$$

$$12\,O_{(2)} \text{ en } 12\,i: (\bar{x}_2, x_2, z_2)\ \ldots, \qquad \text{où } x_2 = 0{,}11, \quad z_2 = 0{,}28;$$

$$12\,O_{(3)} \text{ en } 12\,i: (z_3, x_3, z_3)\ \ldots, \qquad \text{où } x_3 = 0{,}14, \quad z_3 = 0{,}34;$$

$$12\,O_{(4)} \text{ en } 12\,i: (z_4; x_4; x_4)\ \ldots, \qquad \text{où } x_4 = 0{,}35, \quad z_4 = -0{,}024.$$

Les ions alcalins sont placés probablement dans les positions indiquées sur la figure 1 : trois au centre des faces de la maille en regard de chaque face « rectangulaire » de l'anion, les autres répartis statistiquement sur les arêtes de part et d'autre de chaque milieu d'arête et au voisinage des oxygènes « libres » $O_{(4)}$ de l'anion.

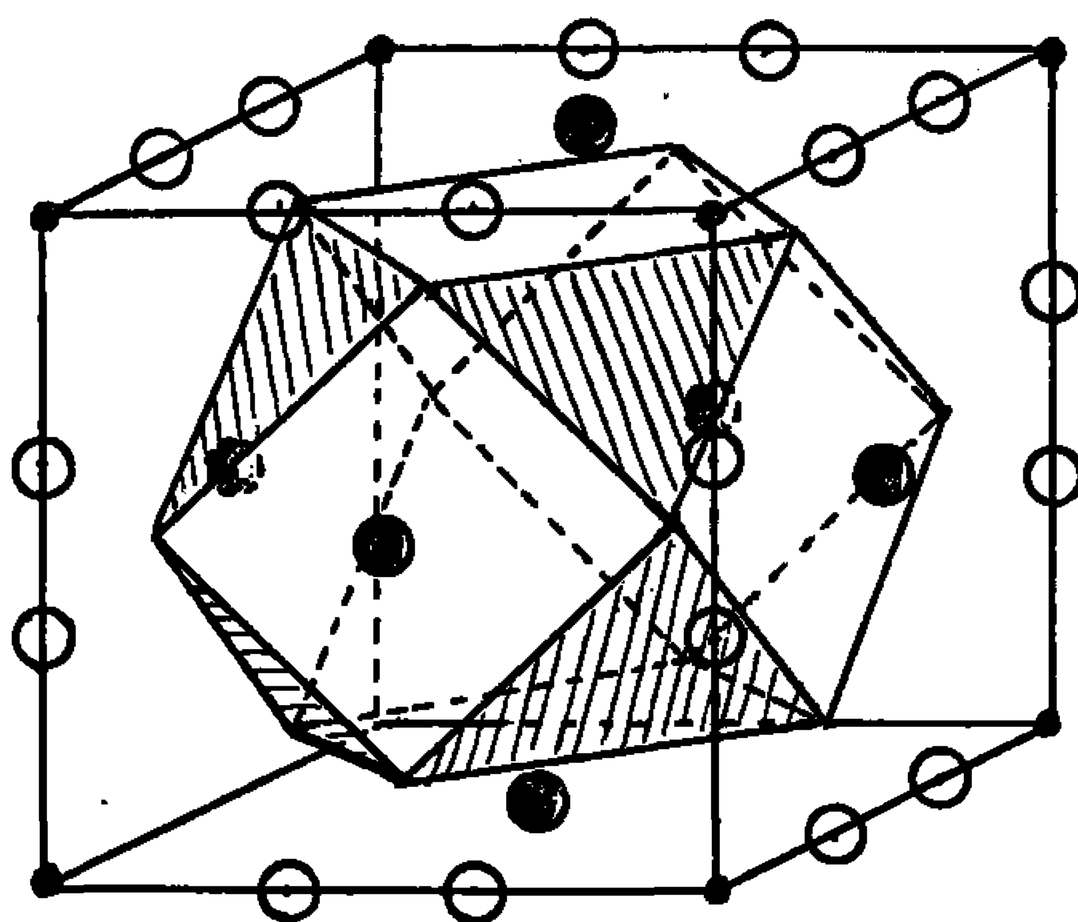


Fig. 1. — Sites probables des alcalins dans la maille.
L'anion est schématisé par un cubo-octaèdre dont chaque sommet est un $O_{(4)}$.
Sites 3*d* en noir.
Sites 6*g* en blanc.

Ces positions sont en accord très satisfaisant avec les modifications d'intensités qu'on observe avec les différents cations. Les positions exactes des molécules d'eau sont difficiles à prévoir. Elles sont vraisemblablement logées dans les cavités octaédriques situées entre les anions. Les liaisons hydrogène qu'elles donnent avec ces anions sont faibles comme le montrent les thermogravimétries sous vide de ces sels : les molécules d'eau d'hydratation sont généralement perdues à des températures voisines de 100°. Ces liaisons sont cependant suffisantes à assurer l'orientation des anions

et la cristallinité des sels. Les positions probables des atomes pour le sel bleu $K_8(H_2W_{12}O_{40})$, 9 H_2O à la température de 25° sont les suivantes :

Coordonnées (Å) (origine au centre de la maille).	
12 W.........	$x = 2,64$ $z = 0$
4 $O_{(1)}$........	$x_1 = 1,07$
12 $O_{(2)}$........	$x_2 = 1,17$ $z_2 = 2,99$
12 $O_{(3)}$........	$x_3 = 1,49$ $z_3 = 3,63$
12 $O_{(4)}$........	$x_4 = 3,74$ $z_4 = -0,214$
3 K^+........	Paramètres 0, 0, 1/2, ...; coordonnées : 0, 0, 5,342
5 K^+ (sur 6)...	Paramètres k, 1/2, 1/2, où k est la distance au milieu de l'arête : $k = 1,60$
1 (H_2O)......	Sommets de la maille
4 $(H_2O)_1$.....	Paramètres h_1, h_1, h_1, ..., où $h_1 = 3,53$
4 $(H_2O)_2$.....	Paramètres h_2, h_2, h_2, ..., où $h_2 = -3,21$

Distances interatomiques (Å).	
W–$O_{(1)}$..................	2,31
W–$O_{(2)}$..................	1,82
W–$O_{(3)}$..................	2,15
W–$O_{(4)}$..................	1,82
$O_{(1)}$–$O_{(2)}$.................	2,95
$O_{(1)}$–$O_{(3)}$.................	2,60
$O_{(2)}$–$O_{(2)}$.................	2,57
$O_{(3)}$–$O_{(3)}$.................	3,03
$O_{(2)}$–$O_{(3)}$.................	2,75
$O_{(2)}$–$O_{(4)}$.................	3,01
$O_{(3)}$–$O_{(4)}$.................	2,59
K (faces)–$O_{(2)}$...........	2,86
K (arêtes)–$O_{(4)}$...........	2,89 et 2,66
K (faces)–$O_{(3)}$...........	2,77

Le tableau ci-dessous permet de comparer les facteurs de structure calculés à partir de ces positions avec les facteurs observés pour les raies simples principales.

$h\ k\ l$.	F_c ou $\|F_c\|$.	$\|F_0\|$.	$h\ k\ l$.	F_c ou $\|F_c\|$.	$\|F_0\|$.	$h\ k\ l$.	F_c ou $\|F_c\|$.	$\|F_0\|$.
1 0 0....	371	283	3 2 1....	48	66	6 2 0....	$\overline{159}$	158
1 1 0....	56	61	4 0 0....	710	741	5 4 1....	123	133
1 1 1....	18	13 (*a*)	3 3 1....	120	129	5 3 3....	78	90
2 0 0....	$\overline{201}$	232	4 2 0....	$\overline{177}$	188	6 2 2....	521	476
2 1 0....	$\overline{280}$	282	4 2 1....	132	122	6 3 1....	35	44
2 1 1....	122	107	3 3 2....	203	210	4 4 4....	432	437
2 2 0....	$\overline{193}$	250	4 2 2....	168	152	6 4 2....	108	127
3 1 0....	54	53	5 2 1....	147	134	7 3 0....	$\overline{135}$	147
3 1 1....	54	31	4 4 0....	632	605	8 0 0....	450	425
2 2 2....	730	762	5 3 1....	81	79	7 3 3....	43	46
3 2 0....	$\overline{277}$	220	6 1 0....	$\overline{165}$	174	6 5 3....	47	46

Nota. — *a*. Intensité non mesurable. La valeur donnée est égale à la moitié de la plus faible valeur détectée.

Les facteurs de structure sont mis à l'échelle absolue après correction par les facteurs de polarisation, de Lorentz, et de température.

Le facteur $R = \sum \| |F_c| - |F_0| \| / \sum |F_0|$ pour les raies simples a une valeur de 0,077.

Cette structure est comparable à celle de composés homologues des métatungstates préparés par Baker et coll. [7] par exemple avec l'anion $(H_2GaW_{11}O_{40})^{9-}$. Ces composés ont une structure cubique à faces centrées à la température ordinaire, due à une double orientation des anions et

cubique simple à des températures voisines de 45° par désorientation partielle.

Les composés issus de la réduction du métatungstate contiennent des anions à charges et liaisons délocalisées et la structure est alors cubique simple à la température de 25°.

Une étude plus approfondie des propriétés et de la structure est entreprise avec des composés du même type donnant des monocristaux.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) P. Souchay et Mme Cl. Tourné, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4176.
(2) G. Tourné et Mme Cl. Tourné, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4556.
(3) G. Tourné et Mme Cl. Tourné, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 648.
(4) J. F. Keggin, *Nature*, 131, 1933, p. 908.
(5) J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.*, 144, 1934, p. 75.
(6) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2868.
(7) L. C. W. Baker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2329.

(*Laboratoire de Chimie minérale* B,
Faculté des Sciences,
avenue Paul-Parguel, Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cristallisation du chlorure de potassium en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Lessieux** et **Démosthène-Renos Svoronos**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude expérimentale sur l'influence de divers facteurs sur la vitesse de cristallisation des solutions aqueuses de NaCl et KCl doublement saturées : température de saturation; sursaturation, surface des germes d'ensemencement; présence de sels homo-ioniques. Parmi les impuretés salines considérées, KNO_3 a une action retardatrice sur la cristallisation du KCl particulièrement accentuée.

Une solution aqueuse de NaCl et KCl, saturée des deux sels à température fixée, refroidie reste sursaturée; puis on y ajoute des cristaux de KCl.

La cristallisation est suivie par enregistrement de l'effet thermique résultant, en fonction du temps, avec la technique mise au point antérieurement dans notre laboratoire [(1), (2)]. Cette technique permet la connaissance de la vitesse initiale de cristallisation.

Quatre facteurs sont considérés :

— température de saturation;
— sursaturation;
— addition d'ions étrangers;
— surface des germes d'ensemencement.

1. Absence d'impuretés. — Les courbes traduisant la variation de la vitesse de cristallisation aux diverses températures de saturation en

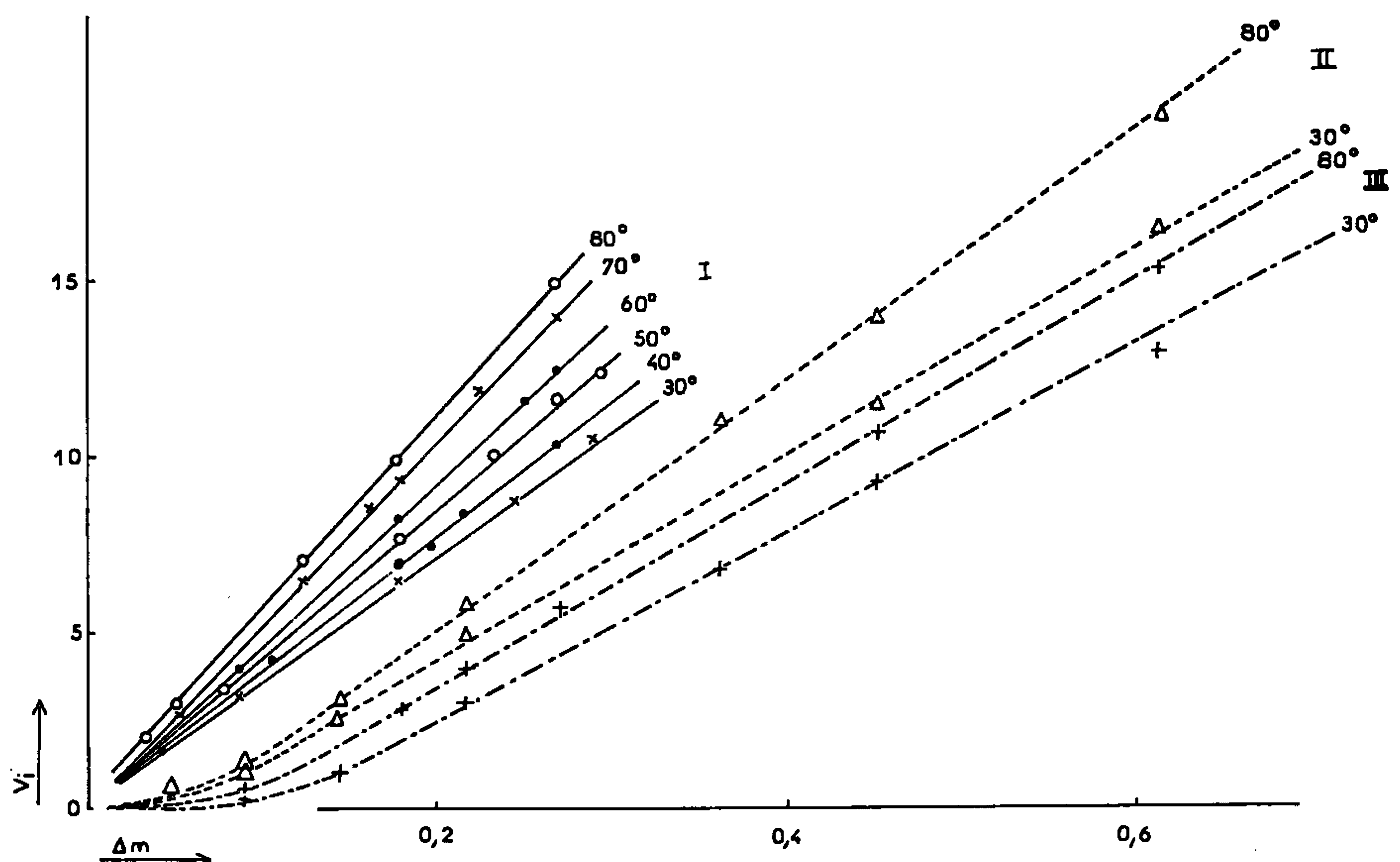


Fig. 1.

fonction de la sursaturation, pour une même surface de germes, 2 931 mm², sont réunies (*fig.* 1, courbes I).

Une comparaison quantitative serait très délicate en raison de la différenciation présentée par les solutions suivant la température de saturation pour leurs propriétés essentielles : concentration, viscosité.

La vitesse initiale de cristallisation varie de façon sensiblement linéaire avec la sursaturation. Pour une même sursaturation, la cristallisation est d'autant plus rapide que la température de saturation est plus élevée. Ces variations ne sont pas liées aux proportions différentes de KCl qui cristallise. Dans le domaine de température considéré, un même volume

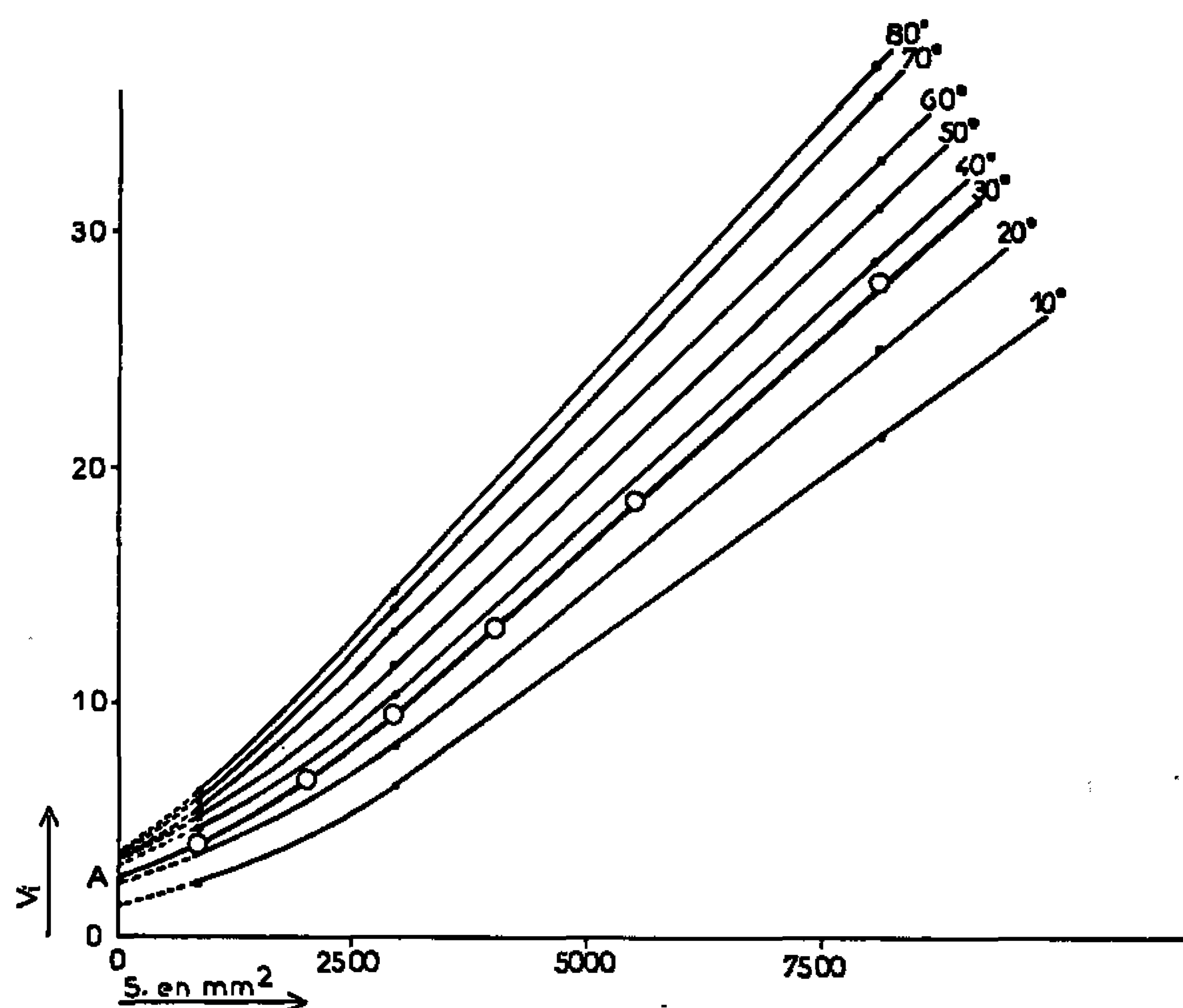


Fig. 2.

de solution saturée des deux sels abandonne la même quantité de KCl pour une chute de température donnée [3].

Des corrections ont été effectuées pour tenir compte de la variation de la chaleur spécifique et de la valeur de la thermistance qui permet les mesures [[1], [2]].

2. Influence de la surface d'ensemencement. — Nos expériences sont traduites par la figure 2 : huit températures de saturation sont considérées, de 10 à 80°; sursaturation : 0,270 g KCl.

Les courbes sensiblement linéaires au-delà d'une surface de germes de 4 000 mm² s'incurvent en deçà. Elles ne passent pas par l'origine.

La solution saturée, à 30° par exemple, commence à cristalliser spontanément après 5 h; sa vitesse de cristallisation correspond au point A.

L'extrapolation pour l'origine détermine donc la vitesse de cristallisation d'une solution non ensemencée.

Cette vitesse augmente faiblement avec la température de saturation.

$t°$.	V.
10	1,3.10^{-3} degré.mn^{-1}
30	2,7 » » »
50	3,2 » » »
80	3,5 » » »

La surface de germes mise en jeu dans ce travail, varie dans un très large domaine, de 1 à 2 mm² jusqu'à 8 000 mm² environ.

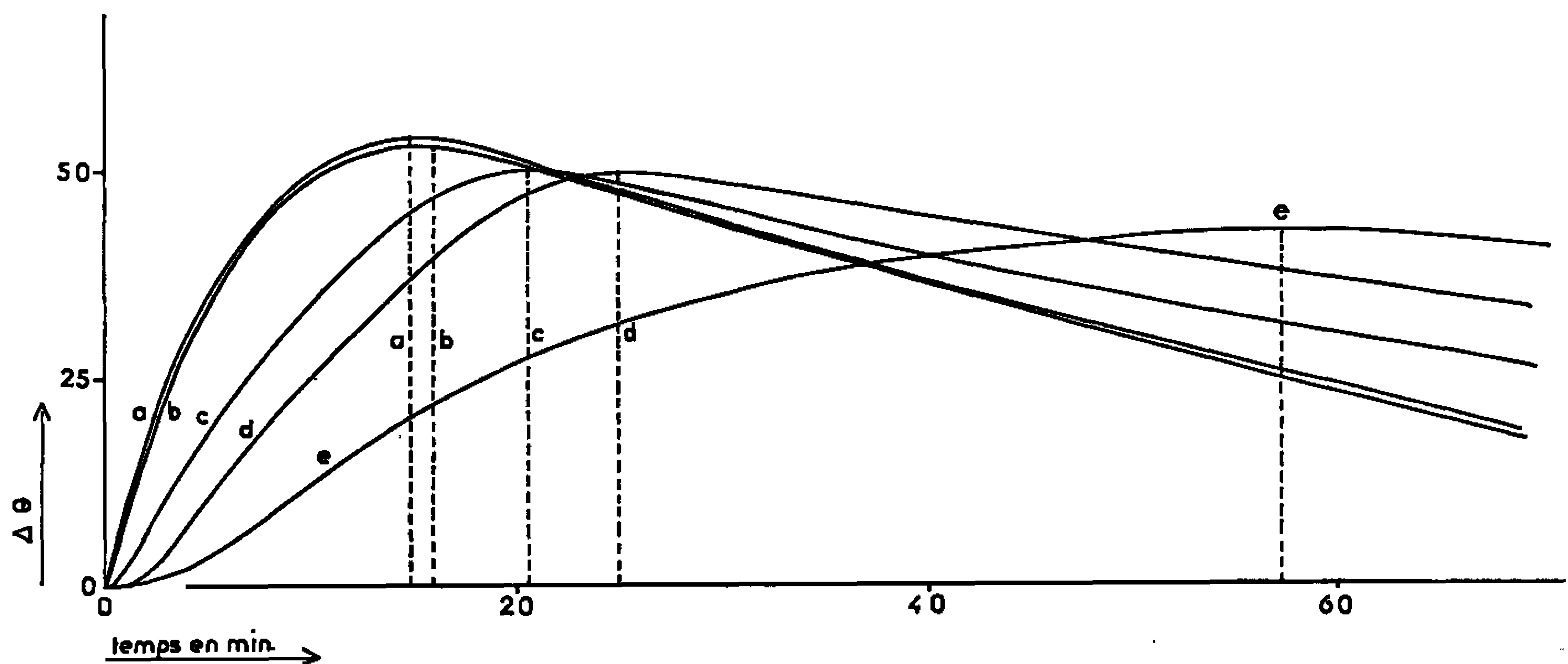


Fig. 3.

3. Présence d'impuretés. — La solution de NaCl et KCl doublement saturée est additionnée au préalable d'un sel homo-ionique : KBr-$CaCl_2$-$MgCl_2$ ou KNO_3 en quantité suffisamment faible de manière à ne pas modifier sensiblement la solubilité de NaCl et celle de KCl. La vitesse de cristallisation de KCl après ensemencement — surface d'ensemencement : 2 931 mm² — est diminuée en présence de chacune de ces impuretés (*fig.* 3).

Température de saturation : 30°; sursaturation : 0,216 g KCl. Courbe (*a*), absence d'impureté.

L'anion Br^- a une influence très peu marquée (*b*).

Les cations Ca^{++} (*c*) et Mg^{++} (*d*) ont une influence comparable.

Enfin, l'anion NO_3^- (*e*) se distingue particulièrement; il réduit au 1/5 cette vitesse.

L'influence des sels étrangers est manifestée par deux caractères : vitesse de cristallisation initiale V, et le temps, correspondant à l'effet thermique

maximal, t_m. Voici ces données, qui sont des moyennes fournies par de multiples expériences.

	t_m (mn).	$V.10^{-3}$ (degré/mn).
KCl/NaCl	15	4,93
» » + KBr 0,5 g %	17	4,58
» » + $CaCl_2$ 0,5 »	20	3,81
» » + $MgCl_2$ 0,5 »	23	3,18
» » + KNO_3 0,05 »	55	1,25

Le temps d'induction de la vitesse de cristallisation observé après ensemencement atteint 90 s pour KNO_3.

L'influence de la sursaturation et celle de la température de sursaturation ont été examinées plus longuement en présence de $MgCl_2$: 0,5 g ou KNO_3 : 0,05 g qui ont manifesté l'action la plus marquée.

L'augmentation de la vitesse de cristallisation initiale, observée précédemment pour une solution de KCl/NaCl, en présence de Mg^{++} ou de NO_3^- s'atténue, si la température de saturation augmente (*fig.* 1, 2 et 3).

La cristallisation spontanée, qui s'observe presque toujours avec les solutions exemptes de sel étranger à partir d'une sursaturation de 0,324 g de KCl, est évitée pratiquement pour les additions de $MgCl_2$ ou KNO_3 utilisées.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) A. Chrétien, J. Heubel et P. Trimole, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 814.
(2) A. Chrétien et J. Heubel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2837.
(3) E. Cornec et H. Krombach, *Ann. Phys. Chim.*, 17, 1932, p. 5.

(*Sorbonne, Chaire de Chimie minérale,
1, rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *αβγ-Triphénylbuténolide et dérivés.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **Jean-Claude Hardy**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Obtention de cette lactone α-éthylénique par trois méthodes. Alcoylation de son énolate : à l'oxygène $[SO_4(CH_3)_2]$ ou au carbone α (CH_3I). Autoxydation de l'énolate en acide *cis*-β-benzoyl αβ-diphénylacrylique (forme *pseudo*); les structures de quelques dérivés (chlorure, anhydride mixte, esters, amides) ont été déterminées : en général, la forme *pseudo* semble la plus stable.

L'αβγ-triphénylbuténolide, II, a été étudié afin de rechercher les particularités éventuelles de sa réactivité, pouvant provenir de la présence d'un phényle sur chacun des trois carbones en α, β et γ du carbonyle.

1. On a constaté que la lactone formée par déshydratation acide des acides β-benzoyl αβ-diphénylpropioniques, I ([1]), est identique à celle qui provient de la cyclisation par $NaNH_2$ du phénylacétate de désyle, VIII ([2]).

Cette dernière réaction, conduite dans des conditions douces (à température ambiante), donne, en faibles proportions, l'intermédiaire, la β-hydroxy αβγ-triphényl γ-butyrolactone, III, $C_{22}H_{18}O_3$, F_{inst} 226-227°, identique au produit de condensation de la benzoïne et du réactif d'Ivanoff dérivé de l'acide phénylacétique, IV ([3]). La déshydratation ($H_2SO_4—CH_3CO_2H$) de cette hydroxylactone III fournit principalement la lactone éthylénique II.

Les trois procédés utilisés conduisent à la même lactone, $C_{22}H_{16}O_2$, F_{inst} 125-126°, qui est α-éthylénique, II, comme le montrent les spectres infrarouge et ultraviolet.

2. Cette lactone forme facilement un énolate, VI, jaune, en milieu alcalin (KOH-CH_3OH ou C_6H_6); l'hydrolyse en libère II.

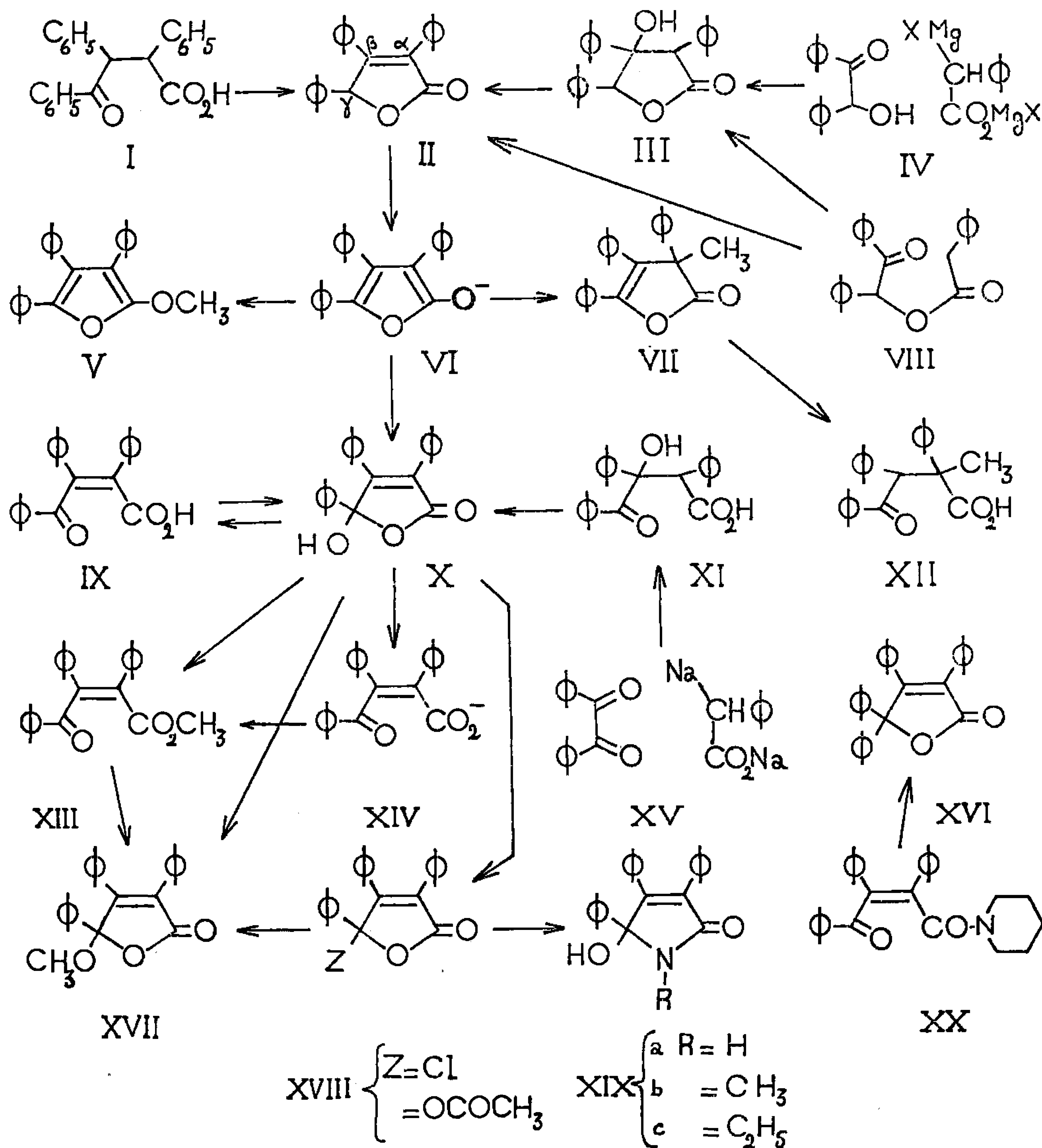
L'énolate VI peut réagir, suivant les conditions, à l'oxygène ou sur les carbones α ou γ.

L'alcoylation a lieu à l'oxygène avec $SO_4(CH_3)_2$: il se forme le méthoxy-2 triphénylfuranne, V, $C_{23}H_{18}O_2$, F_{inst} 165-166°, dont l'hydrolyse acide régénère la lactone II.

La C-alcoylation, par CH_3I, a lieu presque exclusivement en α, et conduit à la lactone β-éthylénique VII, $C_{23}H_{18}O_2$, F_{inst} 118-119°. Cette formule s'accorde avec les spectres infrarouge et ultraviolet et avec l'hydrolyse alcaline, qui livre les deux acides β-benzoyl αβ-diphénylisobutyriques, XII, $C_{23}H_{20}O_3$, F_{inst} 175-176° et 220-222°.

3. L'autoxydation de l'énolate VI se produit sur les carbones α et γ. On isole en effet un peu de désoxybenzoïne et d'acide benzoïque, résultant vraisemblablement de la dégradation d'un produit d'autoxydation en α.

Le produit principal, formé par autoxydation en γ, est l'acide *cis*-β-benzoyl αβ-diphénylacrylique, IX, $C_{22}H_{16}O_3$, F_{inst} 176-177°. Ce corps avait déjà été obtenu à partir de l'anhydride diphénylmaléique ([4]). Nous l'avons préparé également par déshydratation (H_2SO_4—CH_3CO_2H) de l'acide β-benzoyl αβ-diphénylhydracrylique, XI, $C_{22}H_{18}O_4$, F_{inst} 231-232°,



obtenu par réaction sur le benzile du sel disodique de l'acide phénylacétique, XV, selon la technique au naphtalène-sodium de Normant ([5]).

4. Le cétoacide IX existe, à l'état solide et dans ses solutions fraîchement préparées, sous la forme *pseudo*, X (spectres infrarouge et ultraviolet). Cependant, son spectre ultraviolet (éthanol) évolue lentement; au bout de 15 jours environ, il est semblable à celui des sels alcalins, qui existent sous forme cétocarboxylate, XIV. Il y a donc, en solution éthanolique, transformation lente du lactol X en cétoacide vrai, IX.

La spectrographie, infrarouge et ultraviolette, a permis également d'établir les structures de quelques dérivés du cétoacide IX.

Le chlorure d'acide, $C_{22}H_{15}ClO_2$, F_{inst} 116-118°, et l'anhydride mixte avec l'acide acétique, $C_{24}H_{18}O_4$, F_{inst} 118-119°, existent sous leurs formes *pseudo*, soit, respectivement, XVIII *a* et XVIII *b*.

Deux esters méthyliques différents ont été préparés. Le diazométhane donne le cétoester vrai, XIII, $C_{23}H_{18}O_3$, F_{inst} 123-124°, formé également par action de $SO_4(CH_3)_2$ sur le cétocarboxylate XIV. Cet ester s'isomérise [CH_3OH contenant HCl ou $(CH_3O)_2Mg$] en le *pseudo*-ester XVII, $C_{23}H_{18}O_3$, F_{inst} 108-109°, obtenu aussi par estérification en milieu acide du lactol X, ou par action du méthanol sur le *pseudo*-chlorure XVIII *a*.

L'ammoniac et les deux amines primaires utilisées, CH_3NH_2 et $C_2H_5NH_2$, transforment le chlorure en *pseudo*-cétoamides (γ-hydroxylactames) : XIX *a*, $C_{22}H_{17}NO_2$, F_{inst} 198-200°; XIX *b*, $C_{23}H_{19}NO_2$, F_{inst} 192-194°; XIX *c*, $C_{24}H_{21}NO_2$, F_{inst} 152-154°.

Avec une amine secondaire, la pipéridine, qui ne peut donner un lactame, c'est le cétoamide vrai, XX ($C_{27}H_{25}NO_2$, F_{inst} 183-184°), qui se forme, et non pas sa forme *pseudo*. Par réaction avec C_6H_5MgBr, le cétoamide permet d'atteindre l'αβγγ-tétraphénylbuténolide, XVI, $C_{28}H_{20}O_2$, F_{inst} 183-184°.

Les quelques dérivés ci-dessus du cétoacide éthylénique IX existent donc, d'une manière prépondérante, sous forme *pseudo*, plus stable.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) H. M. Crawford, *J. amer. chem. Soc.*, 60, 1938, p. 3078.

(2) R. Pütter et W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, 150, 1937, p. 40.

(3) D. Ivanoff, Mlles M. Mihova et T. Christova, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 51, 1932, p. 1321.

(4) G. Hoch et Mme Ruaudel-Teixier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4132.

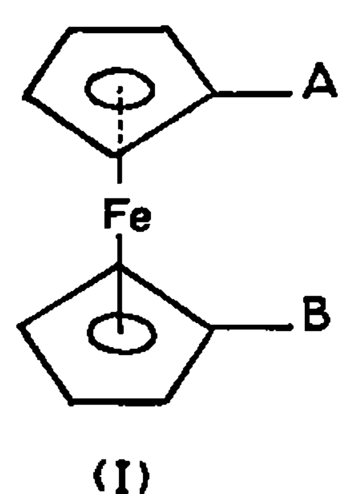
(5) H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 810.

(Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire de Chimie organique des hormones,
Collège de France, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

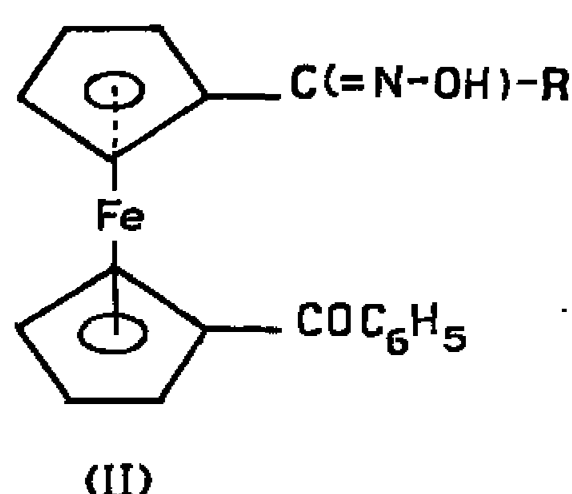
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dicétones hétéroannulaires du ferrocène et de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **René Dabard** et **Henri Patin**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation de divers chlorures d'acides, en présence d'$AlCl_3$, sur des monocétones du ferrocène conduit à des dicétones dissymétriques hétéroannulaires qui, par oximation, donnent, selon les conditions opératoires, soit des monooximes soit des dioximes. Réduction de ces dicétones par divers agents réducteurs.

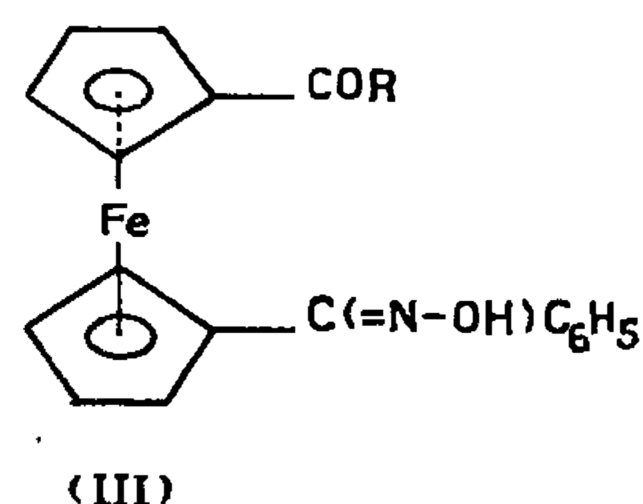
Les dicétones hétéroannulaires du ferrocène (I, A=B=COR), pour lesquelles chacun des anneaux cyclopentadiényles du ferrocène est substitué par le même groupement cétonique CO—R, ont fait l'objet de nombreux travaux. Par contre, parmi les dicétones hétéroannulaires dont les groupements cétoniques sont différents (I, A=COR, B=COR′), seul l'acétyl-1 benzoyl-1′ ferrocène a été préparé [1].



(I)



(II)



(III)

Afin d'étudier le comportement chimique des composés (I, A=COR, B=COR′), nous avons mis au point une méthode de préparation qui nous a permis d'isoler des dicétones pour lesquelles le radical R est aliphatique et le radical R′ est soit aliphatique, soit aromatique.

La préparation de ces dicétones se fait par condensation d'un chlorure d'acide (2 moles) sur une monocétone du ferrocène (1 mole) en présence d'un large excès de $AlCl_3$ (4 moles) et en solution dans le chlorure de méthylène. Les dicétones attendues sont obtenues très pures et avec des rendements compris entre 70 et 80 %.

Les dioximes correspondantes se préparent aisément pour R et R′ aliphatique en utilisant la technique décrite par Rausch [2]. Mais cette méthode, appliquée à l'oximation des dicétones pour lesquelles l'un des groupements R et R′ est C_6H_5, conduit à un mélange de monooxime et de dioxime que l'on peut séparer par chromatographie sur colonne d'alumine. Les dioximes sont obtenues directement à l'état pur en faisant réagir, dans une solution alcoolique bouillante, 1 mole de dicétone sur 20 moles de chlorhydrate d'hydroxylamine et 50 moles de potasse. Les monooximes se préparent également directement, en opposant 1 mole de dicétone

à 5 moles de chlorhydrate d'hydroxylamine et 10 moles de potasse. Cette dernière méthode, nous a en particulier, permis de préparer la monooxime du dibenzoyl-1.1′ ferrocène $C_{24}H_{19}O_2NFe$ (F 180°C).

L'étude systématique des spectres infrarouges des dicétones et des monooximes, permet de penser que ces monooximes correspondent à la structure (II) plutôt qu'à la structure (III). On note en effet, dans les spectres des monooximes, la présence d'une bande à 1640 cm^{-1} caractéristique d'un groupement carbonyle conjugué à la fois avec le noyau ferrocénique et avec le noyau benzénique ([3]). Nous démontrons actuellement la structure de ces monooximes par des méthodes purement chimiques.

Le tableau I rassemble les principales caractéristiques des produits obtenus.

TABLEAU I.

Formule (I) (A=COR, B=COR′).

		Dicétones.		Dioximes.		Monooximes.	
R.	R′.	Formules.	F (°C).	Formules.	F (°C).	Formules.	F (°C)
CH_3	C_2H_5	$C_{15}H_{16}O_2Fe$	64	$C_{15}H_{18}O_2N_2Fe$	186	–	–
CH_3	C_3H_7	$C_{16}H_{18}O_2Fe$	58	$C_{16}H_{20}O_2N_2Fe$	156	–	–
CH_3	C_6H_5	–	72 ([1])	$C_{19}H_{18}O_2N_2Fe$	198	$C_{19}H_{17}O_2NFe$	105
CH_3	$CH_2C_6H_5$	$C_{20}H_{18}O_2Fe$	126	$C_{20}H_{20}O_2N_2Fe$	196	–	–
C_2H_5	C_3H_7	$C_{17}H_{20}O_2Fe$	46	$C_{17}H_{22}O_2N_2Fe$	140	–	–
C_2H_5	C_6H_5	$C_{20}H_{18}O_2Fe$	38	$C_{20}H_{20}O_2N_2Fe$	190	–	–
C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	$C_{21}H_{20}O_2Fe$	71	$C_{21}H_{22}O_2N_2Fe$	182	–	–
C_3H_7	C_6H_5	$C_{21}H_{20}O_2Fe$	38	$C_{21}H_{22}O_2N_2Fe$	166	$C_{21}H_{21}O_2NFe$	102
C_3H_7	$CH_2C_6H_5$	$C_{22}H_{22}O_2Fe$	90	$C_{22}H_{24}O_2N_2Fe$	170	–	–
$CH_2C_6H_5$	C_6H_5	$C_{25}H_{20}O_2Fe$	87	$C_{25}H_{22}O_2N_2Fe$	118	$C_{25}H_{21}O_2NFe$	148

La réduction de ces dicétones par KBH_4 en solution dans le méthanol, conduit aux alcools attendus avec d'excellents rendements. La réduction selon Clemmensen, se fait différemment selon la nature des groupements R et R′. Lorsque R et R′ sont aliphatiques on obtient les carbures correspondant aux dicétones; mais, si R ou R′ est C_6H_5 la réduction conduit à un mélange de deux composés : l'un est liquide et correspond au carbure attendu, l'autre est un solide, correspondant vraisemblablement à un produit obtenu par transposition pinacolique d'un diol formé intermédiairement, ainsi que Weliky et Gould ([4]) l'ont constaté lors de la réduction du benzoyl ferrocène. Nous tentons actuellement d'établir la structure de ces composés.

Les carbures s'obtiennent, par contre, quantitativement et quelle que soit la nature de R et R′, par réduction des dicétones par le mélange $LiAlH_4$, $AlCl_3$ dans l'éther éthylique.

Le tableau II donne les principales caractéristiques de quelques-uns des alcools et des carbures obtenus; les caractéristiques des autres composés seront publiées ultérieurement.

TABLEAU II.

Formule (I) (A = —CH(X)—R; B = —CH(X)—R′).

		X=OH.		X=H.		
R.	R′.	Formule.	F (°C).	Formule.	É (°C/mm Hg).	nD_{22}.
CH_3	C_2H_5	$C_{15}H_{20}O_2Fe$	83	$C_{15}H_{20}Fe$	124/0,3	1,569
CH_3	C_6H_5	$C_{19}H_{20}O_2Fe$	137	$C_{19}H_{20}Fe$	170-171/0,3	1,614
$CH_2C_6H_5$	C_6H_5	$C_{25}H_{24}O_2Fe$	117	$C_{25}H_{24}Fe$	F 62°C	–

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) A. N. Nesmeyanov et N. A. Vol'kenau, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 111, 1956, p. 605.
(2) M. D. Rausch, M. Vogel et H. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 903.
(3) W. F. Little et Eisenthal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1577.
(4) N. Weliky et E. S. Gould, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2742.

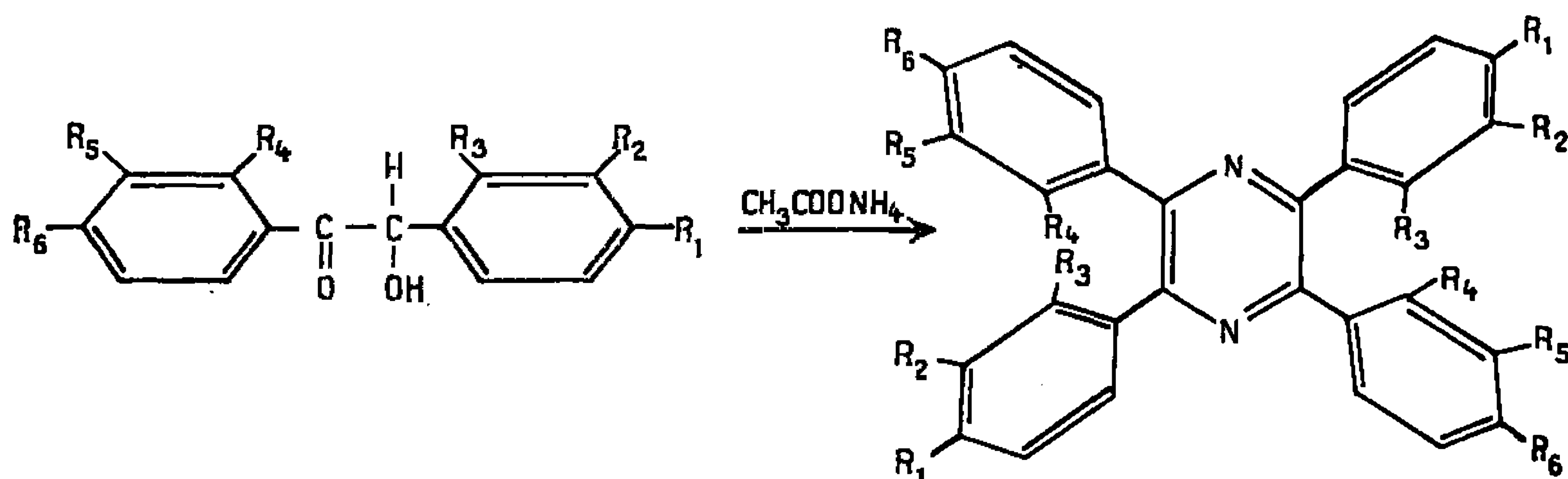
(Laboratoire de Chimie organique E, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de pyrazines et dihydropyrazines.* Note (*) de Mlle NICOLE VINOT et M. JEAN PINSON, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation de l'acétate d'ammonium sur des benzoïnes méthoxylées permet d'obtenir des pyrazines tétraaryl substituées; celle de phényl ou furyl glyoxals sur l'éthylènediamine donne des dihydropyrazines.

Nous avons étendu la méthode de synthèse des pyrazines mise au point au laboratoire [1] à de nouvelles benzoïnes méthoxylées. L'oxydation de ces benzoïnes selon la méthode décrite par W. Rigby [2] ou par le mélange sulfate de cuivre-pyridine [3] permet d'obtenir les α-dicétones correspondantes. La condensation de ces dicétones sur l'éthylènediamine conduit à des dihydropyrazines.

1. ACTION DE L'ACÉTATE D'AMMONIUM SUR LES BENZOÏNES. — La réaction s'effectue dans l'alcool bouillant en ajoutant à la benzoïne un excès d'acétate d'ammonium.



On obtient ainsi les produits suivants par précipitation dans l'eau et recristallisation dans le chloroforme et l'éther de pétrole.

Diphényl-2.5-di (o-méthoxyphényl)-3.6 pyrazine (I) ($R_1 = R_2 = R_4 = R_6 = H$; $R_3 = OCH_3$). — Solide blanc, F 228-230°C. Rdt 73 %. Analyse : $C_{30}H_{24}N_2O_2$, calculé %, C 81,06; H 5,44; N 6,30; trouvé %, C 80,70; H 5,71; N 6,19.

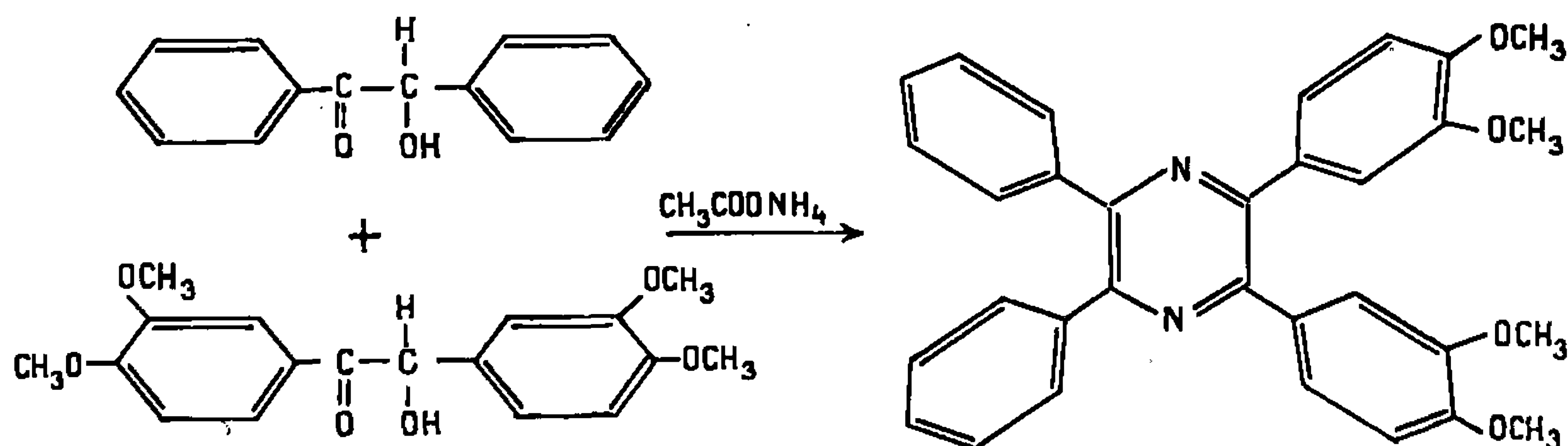
Diphényl-2.5-di (p-méthoxyphényl)-3.6 pyrazine (II)

$$(R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H;\ R_1 = OCH_3).$$

Solide blanc, F 190-192° [on trouve dans la littérature [4], F 183-184°C]. Rdt 73 %. Analyse : $C_{30}H_{24}N_2O_2$, calculé %, C 81,06; H 5,44; N 6,30; trouvé %, C 80,80; H 5,60; N 6,49.

Bis (diméthoxy-3'.4' phényl)-2.3 diphényl-5.6 pyrazine (III). — Ce produit est obtenu par condensation d'un mélange de benzoïne et de tétraméthoxybenzoïne et séparé de la tétraphénylpyrazine et de la tétra (diméthoxy-3.4 phényl) pyrazine par chromatographie sur plaque. C'est

un solide blanc, F 184-185°C. Rdt 21 %. Analyse : $C_{32}H_{28}N_2O_4$, calculé %, C 76,17; H 5,59; N 5,55; trouvé %, C 75,98; H 5,72; N 5,67.



Tous ces produits possèdent en infrarouge une forte bande vers 1250 cm⁻¹ correspondant à la fonction étheroxyde. Les caractéristiques de leurs spectres ultraviolets et la position des pics correspondant aux protons des groupes méthoxy sur les spectres de R. M. N., sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	λ_{max} (mμ)	ε	δOCH_3 en p. p. m. en solution dans $CDCl_3$.
	en solution dans l'hexane.		
I	233	35 200	3,21
	255 (inflexion)	26 800	
	293	21 600	
	330	20 700	
II	235	36 500	3,72
	259	31 900	
	283	30 200	
	348	22 800	
	en solution dans $CHCl_3$.		
III	279	22 600	3,72
	354	22 400	3,89

Nous avons essayé de réduire ces produits selon la méthode décrite par Taro Hayashi ([5]) pour obtenir les pipérazines correspondantes, mais sans succès.

2. CONDENSATION DES α-DICÉTONES AVEC L'ÉTHYLÈNEDIAMINE. — La réaction entre la dicétone et l'éthylènediamine s'effectue dans l'alcool bouillant; les produits sont recristallisés dans l'alcool dilué ou dans l'eau.

Phényl-2, (*o-méthoxyphényl*)-3, *dihydro*-5.6 *pyrazine* (IV) ($R_1 = C_6H_5$; $R_2 = o$-$CH_3O-C_6H_4$). — Paillettes blanches, F 113-114°C. Rdt 55 %. Analyse : $C_{17}H_{16}N_2O$, calculé %, C 77,25; H 6,10; N 10,60; trouvé %, C 77,05; H 6,12; N 10,46.

Phényl-2, (*p-méthoxyphényl*)-3, *dihydro*-5.6 *pyrazine* (V) ($R_1 = C_6H_5$; $R_2 = p\text{-}CH_3O-C_6H_4$). — Solide blanc, F 87-88°C. Rdt 55 %. Analyse : $C_{17}H_{16}N_2O$, calculé %, C 77,25; H 6,10; N 10,60; trouvé %, C 77,10; H 6,20; N 10,43.

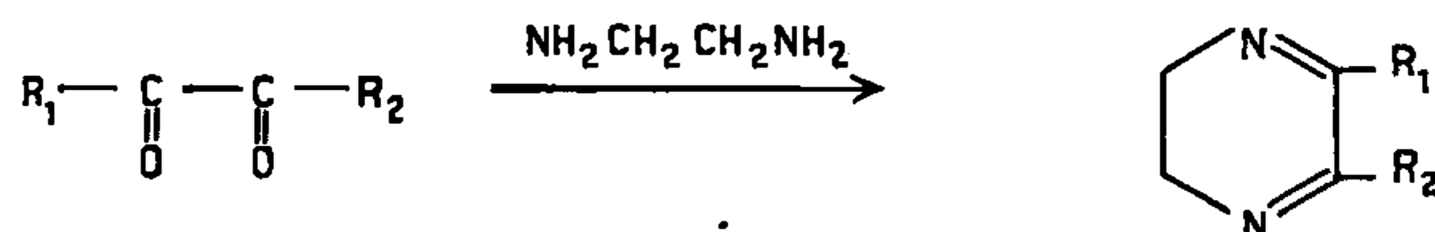


Fig. C.

Phényl-2, (*diméthoxy*-3'.4' *phényl*)-3, *dihydro*-5.6 *pyrazine* (VI) $\left(R_1 = C_6H_5;\ R_2 = \begin{matrix}3'CH_3O\\4'CHO\end{matrix}\!\!>C_6H_3\right)$. — Solide jaune, F 123-124°C. Rdt 61 %. Analyse : $C_{18}H_{18}O_2N_2$, calculé %, C 73,45; H 6,16; N 9,59; trouvé %, C 73,47; H 6,40; N 9,43.

Phényl-2, (*furyl*-2')-3, *dihydro*-5.6 *pyrazine* (VII) ($R_1 = C_6H_5$; R_2 = furyl). — Aiguilles blanches, F 120-122°C. Rdt 48 %. Analyse : $C_{14}H_{12}N_2O$, calculé %, C 74,99; H 5,38; N 12,49; trouvé %, C 74,91; H 5,46; N 12,60.

(*Furyl*-2')-2, (*p-diméthylaminophényl*)-3, *dihydro*-5.6 *pyrazine* (VIII) [R_1 = furyl; $R_2 = p\text{-}(CH_3)_2N-C_6H_4$]. — Prismes jaunes, F 142-144°C. Rdt 46 %. Analyse : $C_{16}H_{17}N_3O$, calculé %, C 71,88; H 6,41; N 15,72; trouvé %, C 71,71; H 6,20; N 15,70.

Phényl-2, (*p-diméthylaminophényl*)-3, *dihydro*-5.6 *pyrazine* (IX) [$R_1 = C_6H_5$; $R_2 = p\text{-}(CH_3)_2N-C_6H_4$]. — Prismes jaunes, F 191-192°C. Rdt 87 %. Analyse : $C_{18}H_{19}N_3$, calculé %, C 77,94; H 6,91; N 15,15; trouvé %, C 77,91; H 7,13; N 15,56.

Par contre, les essais de condensation de glyoxals ayant un substituant R_1 aliphatique n'ont donné que des résines quelles que soient les conditions opératoires.

TABLEAU II.

	λ_{max}	ε	δCH_2	δOCH_3	δ$(CH_3)N$	δFuryl
	dans l'hexane.		en p. p. m. en solution dans $CDCl_3$.			
IV	280	12 300	3,65	3,23	–	–
V	290 234	10 000 21 000	3,62	3,72	–	–
VI	309 254	– –	3,67	3,53 3,72	–	–
VII	300	6 600	3,65	–	–	6,60-6,75 7,35
VIII	285	20 150	3,62	–	2,97	5,96-6,30 7,30
IX	279	14 900	3,63	–	2,92	

En infrarouge les produits IV, V, VI donnent une forte bande à 1250 cm^{-1} due à la fonction étheroxyde et les produits VIII et IX, une bande à 1360 cm^{-1} qui correspond à la fonction amine aromatique tertiaire.

Les spectres ultraviolet et R. M. N. sont résumés dans le tableau II.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) J. WIEMANN, N. VINOT et M. VILLADARY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3476.

(2) W. RIGBY, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 793.

(3) *Organic Syntheses*, 1, p. 87.

(4) A. NOVELLI, *Anales de la Asociación quimica argentina*, 27, 1939, p. 161.

(5) TARO HAYASHI, *Nat. Sc. Rept. Ochanomizu. Univ.*, 1, 1951, p. 64; *Chemical Abstracts*, 49, 1955, p. 1050 *i*.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés de la chlorométhyldiphénylphosphine*. Note (*) de MM. **Bertrand Bloch** et **Denis Charrier**, présentée par M. Georges Champetier.

$ClCH_2P(C_6H_5)_2$ a été obtenue par condensation magnésienne à partir de $ClCH_2PCl_2$, et a été caractérisée par son oxyde. Elle se dimérise facilement, avec formation de groupes chlorométhylphosphonium; ceux-ci sont ensuite aisément transformés en méthylène phosphoranes par la fonction phosphine tertiaire. Un mécanisme analogue semble gouverner la réaction de $ClCH_2P(C_6H_5)_2$ avec C_6H_5MgBr qui constitue un mode nouveau de synthèse de $CH_2{=}P(C_6H_5)_3$.

La préparation de la chlorométhyldiphénylphosphine $ClCH_2P(C_6H_5)_2$ a été effectuée par condensation de C_6H_5MgBr avec la chlorométhyldichlorophosphine $ClCH_2PCl_2$, elle-même obtenue au préalable par la méthode de Perry, Reesor et Ferron ([1]).

La condensation magnésienne a été effectuée à — 30°C en présence d'un excès de dérivé métallique (3 moles par mole de phosphine), la dichlorophosphine étant ajoutée au magnésien en milieu éther éthylique. Cette addition provoque une réaction assez violente; mais on constate qu'au cours du retour à la température ambiante, une nouvelle réaction se déclenche aux environs de — 10°, avec production de chaleur et développement d'une coloration brun orange.

La première phase de la réaction, effectuée à basse température, conduit effectivement à la chlorométhyldiphénylphosphine attendue, celle-ci étant capable à température plus élevée de réagir avec l'excès de magnésien. En hydrolysant le milieu réactionnel, soit avant, soit après la deuxième phase, il a été possible de mettre en évidence les produits de ces différentes étapes.

Identification de la chlorométhyldiphénylphosphine. Oxydation. — Le produit de la condensation magnésienne a été hydrolysé par HCl dilué entre — 20 et — 10°, avant réchauffement à l'ambiante. La phosphine a été isolée sous forme d'une huile jaunâtre à partir de la phase éthérée, après évaporation du solvant. Contenant une quantité non négligeable de diphényle, elle s'est révélée impossible à rectifier sous vide, par suite de sa tendance à la dimérisation sous l'influence de la température (*voir* plus loin).

Son spectre infrarouge correspond bien à celui d'une phosphine tertiaire phénylique (bandes principales à 3 050, 2 997, 2 927, 1588, 1478, 1432, 1090, 1065, 1033, 995, 737 et 692 cm^{-1}), et sa transformation en oxyde de phosphine a permis de l'identifier. En effet, l'action de $KMnO_4$ dans l'acétone anhydre permet d'obtenir des cristaux blancs de $ClCH_2P(O)(C_6H_5)_2$ recristallisables dans le benzène, fondant à 132° [litt. ([2]) : 138-140°].

Composition trouvée (calculée) : C % = 62,4 (62,20); P % = 12,4 (12,37); Cl % = 14,0 (14,17).

Spectre infrarouge : Bandes principales à 3 053, 2 972, 2 922, 1587, 1437, 1403, 1193, 1125, 1107, 810, 752, 743, 722, 697 et 665 cm^{-1}.

L'oxydation effectuée par H_2O_2 dans l'éthanol n'aboutit pas à l'oxyde précédent, mais à $CH_3P(O)(C_6H_5)_2$. De même, la phosphine, exposée en film mince à l'atmosphère à température ambiante, se révèle peu sensible à l'oxydation, mais a tendance à se transformer lentement en $CH_3P(O)(C_6H_5)_2$ (évolution suivie par spectrographie infrarouge).

Un tel type de déshalogénation a déjà été rapporté [(3), (4)].

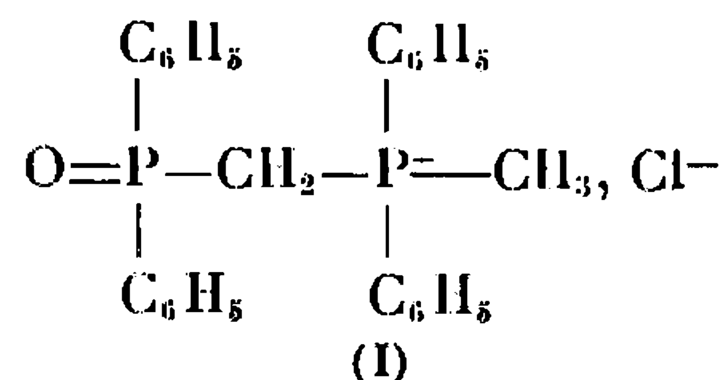
Dimérisation de $ClCH_2P(C_6H_5)_2$. — Lorsqu'on tente de distiller sous vide (0,5 mm de mercure) la phosphine brute, il se produit à partir de 75° une nette augmentation de viscosité, et une coloration brune se développe. Après chauffage à 150°C pendant 45 mn, il subsiste une résine de couleur brun noir, dure à froid, soluble dans l'eau et les alcools, insoluble dans l'éther. Un distillat peu abondant a été recueilli, constitué essentiellement de diphényle.

L'analyse élémentaire de la résine correspond approximativement (avec une légère perte de chlore) à celle de la phosphine, et sa masse moléculaire (mesurée à l'aide d'un appareil « Mechrolab » 301 A; solvant $CHCl_3$) indique qu'il s'agit d'un dimère.

	C %.	P %.	Cl %.	M. M.
Trouvé	67,5	13,1	13,8	462
Calculé pour $ClCH_2P(C_6H_5)_2$	66,5	13,23	15,15	234,5

D'autre part, les solutions aqueuses de la résine sont acides, dans la proportion de 0,49 équivalent par atome de phosphore, et contiennent du chlore ionique (13,3 % de chlore par rapport à la masse de résine, soit la presque totalité du chlore dosé après minéralisation).

Par dissolution de la résine dans l'éthanol et reprécipitation dans l'éther, on obtient une poudre blanche, légèrement brunâtre (F 215-220°). L'analyse élémentaire, la masse moléculaire, le spectre infrarouge permettent d'identifier cette substance au composé oxyde de phosphine-sel de phosphonium suivant :



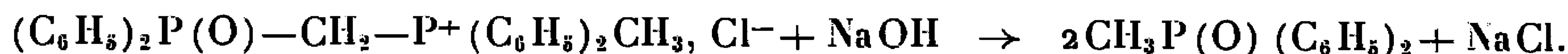
(I)

(ou éventuellement son hydrate à 1/2 H_2O, suggéré par le spectre infrarouge).

	C %.	P %.	Cl %.	M. M.
Trouvé	68,2	13,2	7,7	465
Calculé (pour l'hémihydrate)	67,90	13,47	7,72	459,5

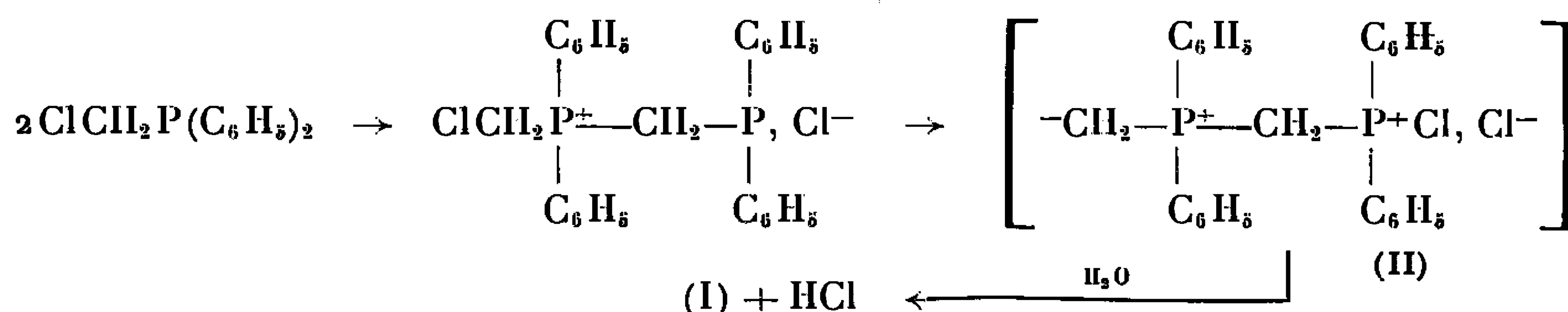
Spectre infrarouge : 3 270, 3 048, 2 983, 2 958, 2 882, 2 800, 2 695, 1582, 1478, **1433**, **1180**, **1112**, 990, **908**, **812**, 775, 735, 709 et **682** cm^{-1} (bandes intenses en gras).

Cette identification est encore confirmée par la réaction de dégradation alcaline, donnant lieu à la formation exclusive de $CH_3P(O)(C_6H_5)_2$:



$$(C_6H_5)_2P(O)-CH_2-P^+(C_6H_5)_2CH_3,\ Cl^- + NaOH \rightarrow 2\,CH_3P(O)(C_6H_5)_2 + NaCl.$$

Pour expliquer la formation du composé (I) avec un bon rendement (75 % par rapport à $ClCH_2PCl_2$) et en particulier la perte d'un atome de chlore sur deux par rapport à la phosphine de départ, on propose la suite suivante de réactions :



La réaction de formation de (II) est le processus normal d'attaque d'une phosphine tertiaire par un halogène « positif » ([4]).

La résine pourrait être ainsi une association d'ions de formule (II), ce qui concorde avec la composition élémentaire, la masse moléculaire et les quantités de chlore ionique et d'acidité mesurées.

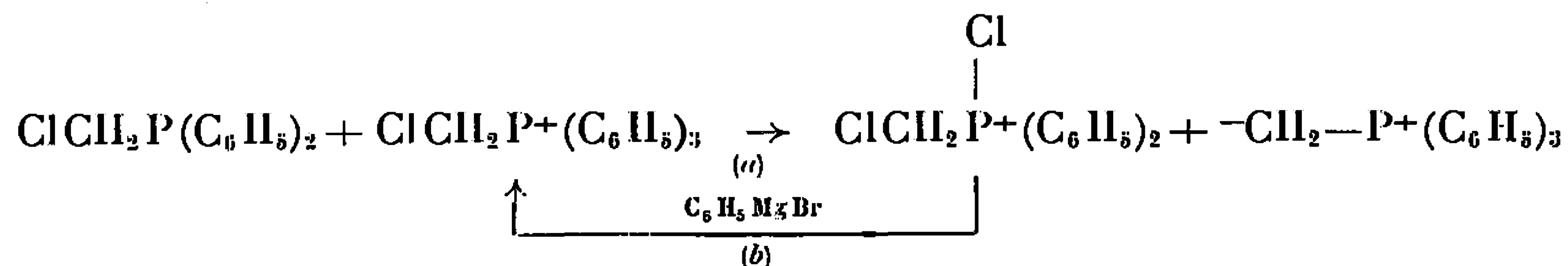
Ces résultats sont en accord avec les mécanismes invoqués par Grisley, Alm et Matthews ([5]) dans un système analogue [réaction de $P(C_6H_5)_3$ avec $BrCH_2P^+(C_6H_5)_3$, Br^-].

Réaction de $ClCH_2P(C_6H_5)_2$ avec C_6H_5MgBr. — L'hydrolyse, effectuée à température ambiante, du mélange réactionnel obtenu à la fin du second stade de la réaction entre $ClCH_2PCl_2$ et un excès de C_6H_5MgBr, donne une phase éthérée qui ne contient cette fois qu'un peu de diphényle et une faible quantité d'un produit huileux. La phase aqueuse au contraire laisse précipiter par addition d'acide perchlorique un abondant produit blanc, recristallisable dans l'éthanol (F 164°C) correspondant d'après l'analyse élémentaire, au perchlorate de méthyltriphénylphosphonium $CH_3P^+(C_6H_5)_3$, ClO_4^-.

Trouvé (calculé) : C % = 61,2 (60,50); P % = 8,3 (8,22).

La comparaison avec le même sel obtenu par une voie différente [quaternisation de $P(C_6H_5)_3$ par CH_3I, suivi d'un traitement à $HClO_4$] permet de confirmer cette identification.

Le mécanisme suivant peut être envisagé pour cette réaction :



La réaction (*a*) représente le mode d'attaque normal du chlore d'un sel de chlorométhylphosphonium par une phosphine tertiaire ([4]), donnant un méthylènephosphorane et un sel de chlorophosphonium, équivalent à un dichlorophosphorane. Ce dernier peut réagir avec le magnésien, ainsi que l'a montré Blount ([6]), pour donner dans la réaction (*b*) le sel de chlorométhylphosphonium nécessaire à la réaction (*a*).

Il s'agirait par conséquent d'une réaction auto-entretenue aboutissant à la transformation complète de $ClCH_2P(C_6H_5)_2$ en méthylènetriphénylphosphorane, lui-même donnant par hydrolyse le sel de phosphonium précédemment identifié.

Le méthylènephosphorane, qu'on peut tenir, d'une part pour responsable de la coloration orange du mélange réactionnel avant l'hydrolyse, y a d'autre part, été effectivement mis en évidence par sa réaction avec le benzaldéhyde selon Wittig.

La réaction de $ClCH_2PCl_2$ avec un excès de C_6H_5MgBr poussée jusqu'à son terme, constitue ainsi un mode nouveau de synthèse du méthylènetriphénylphosphorane.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

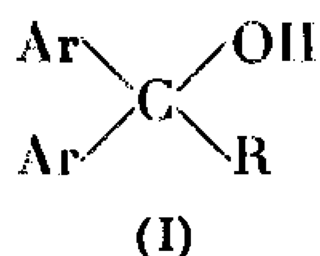
([1]) B. J. Perry, J. B. Reesor et J. L. Ferron, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2299.
([2]) H. Hellmann et J. Bader, *Tetrahedron Letters*, n° 20, 1961, p. 724.
([3]) M. I. Kabachnik et E. N. Tsvetkov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 143, 1962, p. 592.
([4]) H. Hoffmann et H. J. Diehr, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 944.
([5]) D. W. Grisley Jr, J. C. Alm et C. N. Matthews, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 5.
([6]) B. K. Blount, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 337.

(*Office National d'Études et de Recherches aérospatiales,*
Direction des Matériaux,
29, *avenue de la Division-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.*)

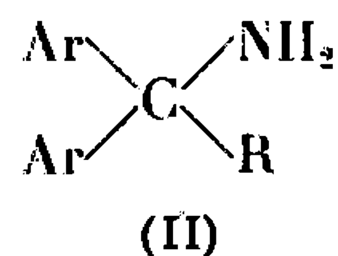
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction-alcoylation des cétoximes à caractère aromatique.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque**, **Claude Fauran** et **Albert-Yves Le Cloarec**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action successive du sodium dissous dans NH_3 liquide et de dérivés halogénés, des diarylcétoximes ont été transformées, par réduction alcoylante, en amines primaires C-alcoylées correspondantes. La structure de ces amines a été vérifiée notamment à l'aide de la R. M. N. La méthode n'est applicable qu'aux oximes des diarylcétones, ce qui s'explique par les importants effets mésomères dont bénéficient dans cette série les intermédiaires de la réaction. Les composés décrits ici dérivent du diphénylméthane, du fluorène et du dibenzocycloheptadiène.

Trois d'entre nous avons décrit récemment, avec M. Duchon d'Engenières [1] la préparation d'une série d'alcools (I) par réduction alcoylante des cétones de type Ar—CO—Ar dans l'ammoniac liquide. L'extension de ce travail se poursuit et la présente Note est consacrée à l'application de la méthode, non plus aux diarylcétones, mais aux oximes qui en dérivent. La réduction-alcoylation conduit alors à des diarylméthylamines alcoylées (II).



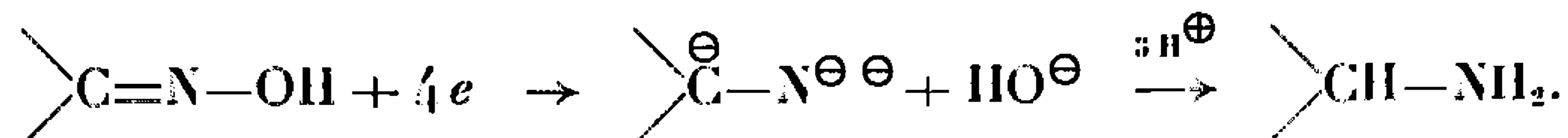
(I)



(II)

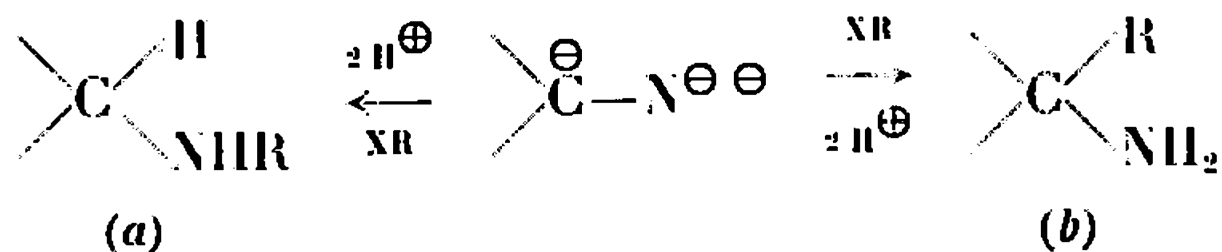
De même que la réduction des cétones en alcools, la réduction des oximes en amines est une réaction bien connue et certains auteurs [[2], [3], [4]] l'ont réalisée par action des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.

Cette réduction implique un clivage et des additions successives d'électrons sur la double liaison. Barton et Robinson [4] en donnent le schéma global suivant :



$$>C=N-OH + 4e \rightarrow >\overset{\ominus}{C}-N^{\ominus\ominus} + HO^{\ominus} \xrightarrow{3H^{\oplus}} >CH-NH_2.$$

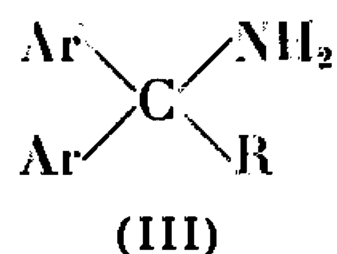
Nous avons, pour notre part, cherché à faire intervenir dans la seconde partie de la réaction, non plus seulement des protons empruntés à l'ammoniac ou à un donneur tel que l'éthanol, mais également des carbocations susceptibles de réaliser une alcoylation selon les deux schémas possibles :



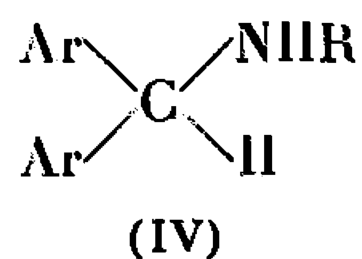
(a) (b)

Un mode opératoire général a été ainsi défini, dont voici les grandes lignes : à une solution d'un métal alcalin (4 at-g de sodium) dans l'ammoniac liquide, on ajoute la cétoxime (1 mole). Après 15 mn, on verse goutte à goutte le dérivé halogéné (2 moles), et l'on agite pendant 4 h. Le mélange est alors traité par NH_4Cl puis, après évaporation de l'ammoniac, hydrolysé. L'isolement du composé obtenu est alors effectué selon les cas sous forme de base ou de sel (chlorhydrate ou maléate).

Les amines obtenues se forment suivant les schémas (*a*) ou (*b*) et ont une formule globale compatible avec les deux structures suivantes :



(III)

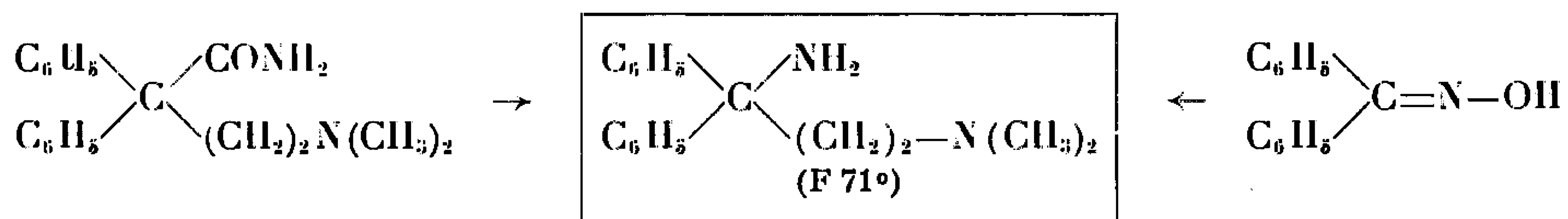


(IV)

Toutefois, divers arguments permettent d'opter pour la structure (III) :

1° L'un des composés ainsi obtenus avait déjà été préparé par Janssen et coll. ([5]) par dégradation selon Hofmann de l'amide correspondant, ce qui établit son caractère d'amine primaire.

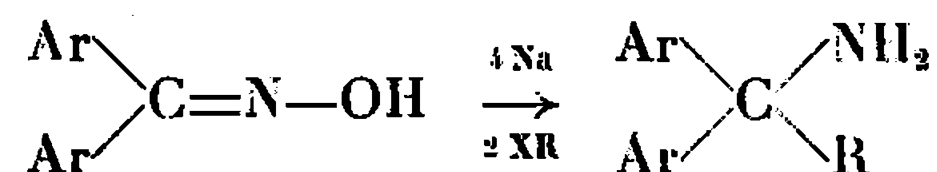
Nous avons obtenu à partir de la benzophénone oxime une base de point de fusion identique :



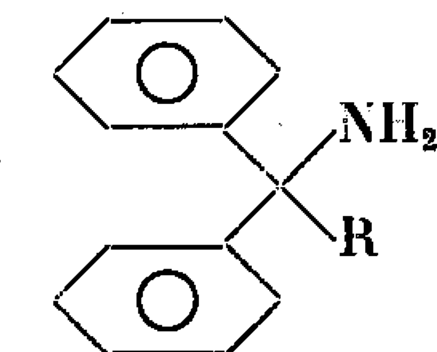
2° Nous avons préparé, par alcoylation de la benzhydrylamine, des molécules de type (IV) et constaté qu'elles différaient des dérivés (III) par leurs constantes physiques et surtout par la présence dans leur spectre de R. M. N. d'un signal à 4,8 p.p.m., dû au proton benzylique, et qui n'existe pas dans les spectres des amines obtenues à partir des oximes.

La compétition entre C et N-alcoylation évolue donc dans les cas étudiés, en faveur de la C-alcoylation. Les amines arylaliphatiques sont en effet des acides trop faibles pour donner des anions stables dans NH_3 liquide ([6]). On peut donc admettre que, dès l'apparition de charges négatives sur l'azote, un puis deux protons, empruntés à l'ammoniac, viennent se fixer sur celui-ci. L'apparition d'une charge négative sur le carbone conduit à des évolutions différentes : si ce carbone porte un ou deux restes aliphatiques, le carbanion formé est peu stable et fixe un proton emprunté au solvant, s'il est, en revanche, substitué par deux restes aromatiques et stabilisé par mésomérie, il est assez stable pour attaquer le dérivé halogéné et l'on observe l'alcoylation au carbone.

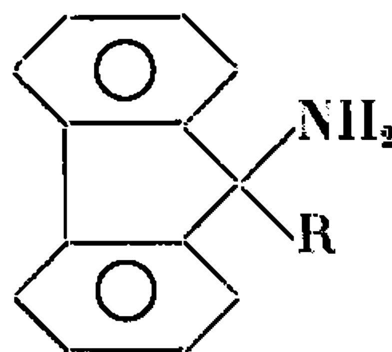
En résumé, la réduction-alcoylation des cétoximes diaryliques conduit aux amines alcoylées selon le schéma global



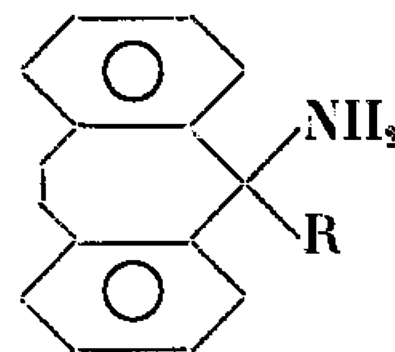
Les composés préparés, appartenant aux trois séries (A), (B), (C), sont regroupés ci-dessous :



(A)
Benzhydrylamine.



(B)
Fluorénylamine.



(C)
Dibenzocycloheptadiénylamine.

	R.	Rdt %.		F (°C).	Réf.
(A)	$-C_4H_9$	40	Base ($É_{0,2}$ 145°)	–	–
			Chlorhydrate	190 (déc)	(5)
	$-CH_2CH_2N=(CH_3)_2$	60	Base	75	(5)
			Dichlorhydrate	225 (déc)	–
	$-CH_2CH_2N=(C_2H_5)_2$	65	Base ($É_{0,2}$ 158°)	–	–
			Dichlorhydrate	251	–
	$-CH_2CH_2N\langle\;\rangle$	52	Base	48	–
			Maléate	140	–
	$-CH_2CH_2N\langle\;\rangle O$	73	Base	101	–
			Dichlorhydrate	180	–
	$-CH_2-C\equiv CH$	30	Maléate	190	–
(B)	$-C_4H_9$	20	Maléate	201	–
	$-CH_2CH_2N=(CH_3)_2$	66	Dichlorhydrate	221	–
	$-CH_2CH_2N\langle\;\rangle$	62	»	220 (déc)	–
	$-CH_2CH_2N\langle\;\rangle O$	50	»	215	–
(C)	$-CH_2CH_2N=(CH_3)_2$	31	Dimaléate	179	–
	$-CH_2CH_2N=(C_2H_5)_2$	40	»	163-165	–
	$-CH_2CH_2N\langle\;\rangle O$	32	Base	96	–
			Dimaléate	157	–

Un travail d'ensemble est actuellement développé, en ce qui concerne l'extension de la méthode de réduction-alcoylation à d'autres structures et les molécules préparées sont soumises à l'investigation pharmacologique.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran et M. Duchon d'Engenières, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3162.

([2]) A. P. Terent'ev et N. I. Gusar, *Zh. Obshch. Khim*, 35, n° 1, 1965, p. 125-129; *Chem. Abstr.*, 62, 1965, 13068 *d*.
([3]) E. Pfeil et H. Barth, *Ann. Chem.*, 88, 1965, p. 593.
([4]) D. H. R. Barton et C. H. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3045.
([5]) P. Janssen, D. Zivkovic, A. Jageneau et P. Demoen, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, CVII, 194, 1956.
([6]) H. Smith, *Organic Reactions in liquid ammonia*, 1, Interscience Publishers, London, 1963, p. 62.

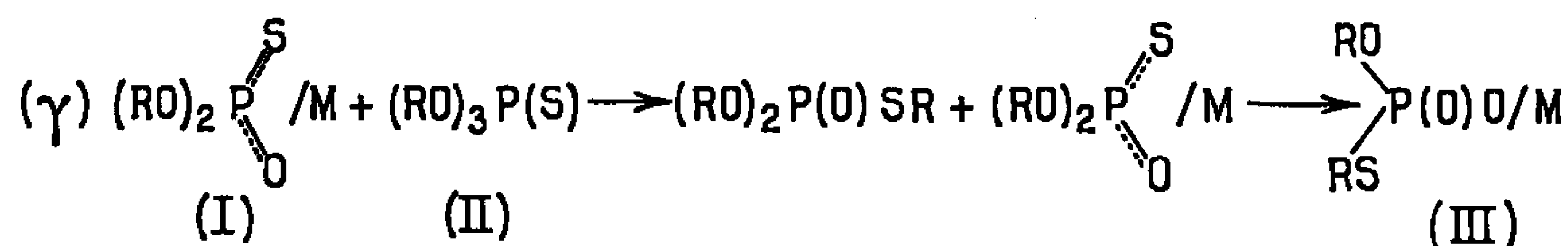
(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, avenue de l'Observatoire, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation des sels de l'acide diméthylthiophosphorique.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier**, **Thuong Nguyen Thanh** et **Jean-Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Moureu.

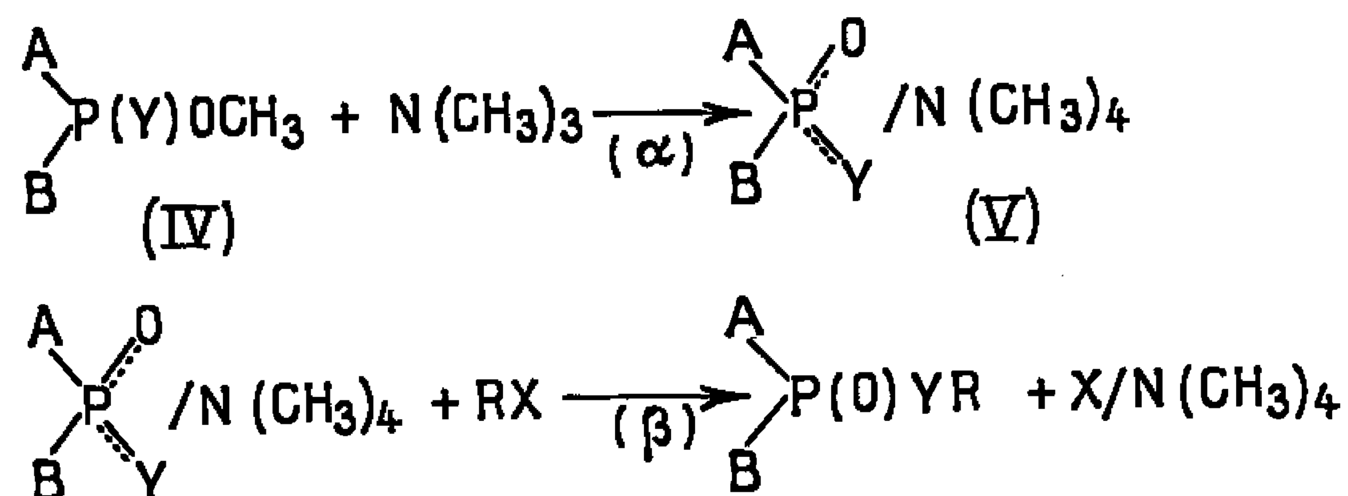
Les auteurs étudient la transformation isomérique des sels de l'acide O, O-diméthylthiophosphorique en sels de l'acide O-méthyl S-méthyl phosphorique. Il s'agit d'une réaction du premier ordre dont la vitesse peut être accélérée par la présence de triesters et varie notablement selon la nature du milieu réactionnel.

En 1960, Hilgetag et coll. ([1]) signalèrent que les sels (I) des dérivés disubstitués de l'acide thiophosphorique s'isomérisaient en (III).

Selon ces auteurs, les sels (I) seraient stables, mais il suffirait de traces de dérivés trisubstitués (II) pour provoquer une réaction en chaîne (γ) selon les équations ci-après.



Depuis 1955 ([2]), nous étudions de nouvelles méthodes de synthèse d'organophosphorés reposant sur les réactions (α) et (β).



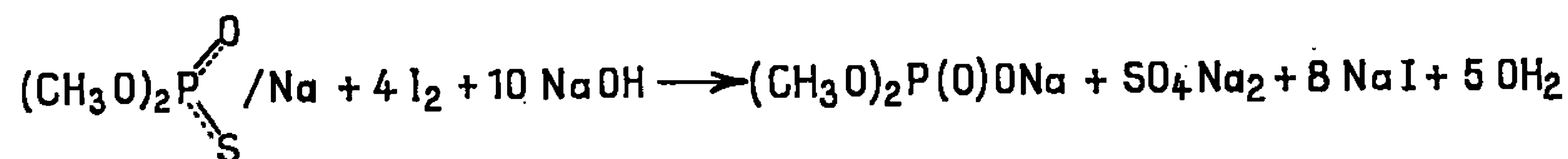
A et B pouvant être : R, Ar, RO, ArO, RS, ArS, NRR', etc.

Y pouvant être un atome d'oxygène ou un atome de soufre ou un atome de sélénium.

Si Y est un atome de soufre ou de sélénium et A ou B représente un radical RO, on conçoit l'importance que peut prendre la réaction d'isomérisation (γ) pouvant affecter le sel de tétraméthylammonium (V), soit qu'on se propose d'obtenir le produit de la réaction (α) ou celui de la réaction (β).

Nous nous sommes proposés d'étudier la réaction d'isomérisation (γ) et, dans cette Note, nous montrerons l'influence de différents facteurs sur la vitesse d'isomérisation du sel de sodium et du sel de tétraméthylammonium de l'acide diméthylthiophosphorique, à savoir : l'influence de la concentration et de la nature du triester, l'influence du cation, l'influence enfin du milieu réactionnel.

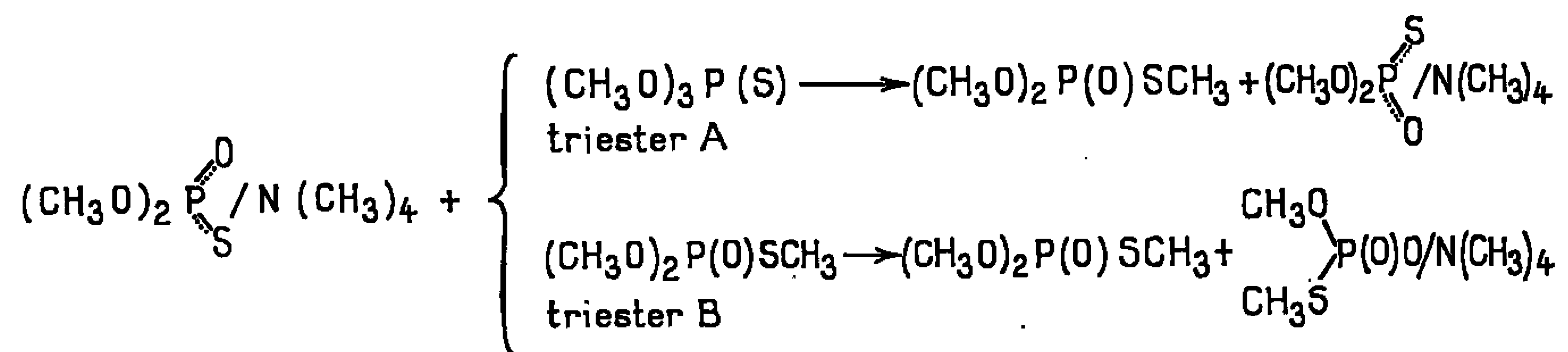
ÉTUDE DE LA RÉACTION D'ISOMÉRISATION. — *a. Dosage des isomères* (I) *et* (III). — La méthode utilisée est celle décrite en 1947 par Olav Foss [3], fondée sur l'équation suivante :



l'isomère (CH_3S) ne réagissant pas dans les conditions opératoires mises en œuvre.

b. Conditions d'études. — D'une façon générale, une solution 0,1 M du sel du dérivé disubstitué, renfermant de plus le dérivé trisubstitué en proportions choisies, est répartie dans une série d'ampoules scellées, placées dans un bain dont la température est fixée par un thermostat. On suit la vitesse de l'isomérisation en prélevant en fonction du temps une ampoule et en dosant par iodométrie le soufre n'ayant pas réagi.

Influence de la concentration et de la nature du triester accélérateur d'isomérisation. — Ces déterminations ont porté sur une solution M/10 de diméthylthiophosphate de tétraméthylammonium dans l'acétonitrile à 100°,5. Les deux triesters A et B ont été utilisés.



Le tableau I présente les résultats obtenus.

TABLEAU I.

% de triester.	Isomérisation 50 %, temps en (mn). En présence du triester A.	En présence du triester B.
0	3 750	3 750
2	980	680
10	155	160
50	63	33
100	39	13

L'examen de ce tableau montre que :

— la réaction d'isomérisation a lieu en l'absence de triester, les sels purs après deux à trois recristallisations ayant les mêmes vitesses d'isomérisation;

— en présence d'une quantité équimoléculaire de triester, l'isomérisation est 100 à 300 fois plus rapide qu'en l'absence totale de ce dernier;

— l'influence accélératrice des triesters varie avec leur pouvoir alcoylant.

Influence du cation. — La vitesse d'isomérisation des sels de sodium et de tétraméthylammonium de l'acide diméthylthiophosphorique (I) a été étudiée dans deux milieux (alcool isopropylique et acétonitrile), concentration M/10, à 100°,5, sans adjonction de triester.

Les résultats obtenus ont montré que l'isomérisation a lieu dans les deux solvants. Elle est plus lente pour le sel de sodium (50 % d'isomérisation en 96 h) que pour le sel de tétraméthylammonium (50 % d'isomérisation en 51 h) dans l'alcool isopropylique et l'on observe une inversion des rapports dans l'acétonitrile (50 % d'isomérisation pour le sel de sodium en 41 b et 50 % d'isomérisation du sel de tétraméthylammonium en 61 h).

Influence du milieu réactionnel. — Le tableau II rassemble les constantes de vitesse de la réaction d'isomérisation à partir d'une solution 0,1 M de diméthylthiophosphate de tétraméthylammonium à 100°,5, en présence de 2 % de thiophosphate de triméthyle, dans différents solvants, et indique également la constante diélectrique de ces solvants à 20°. Ces constantes diélectriques ont été extraites de la thèse de Doctorat de Christian Lassau, 1964, Université catholique de Louvain : *Influence du solvant sur la vitesse de quaternisation des amines.*

TABLEAU II.

Solvants protiques.	ε 20°.	10^4 kg.l mole^{-1}.mn^{-1} (*).	Solvants aprotiques.	ε 20°.	10^4 kg.l mole^{-1}.mn^{-1} (*).
CH_3OH.....	33,6	2,1	D. M. S. O...	47	45
C_2H_5OH.....	25,07	5,5	CH_3NO_2....	36,8	20,6
n-C_3H_7OH...	20,6	6,65	CH_3CN.....	36,8	7,7
i-C_3H_7OH...	18,2	7,5	C_2H_5CN....	29,2	36,75
			C_3H_7CN....	24,6	42,7
			CH_3COCH_3 .	21,07	18,3

(*) Les constantes de vitesse ont été calculées d'après l'équation de la réaction du premier ordre.

L'examen de ce tableau montre que la vitesse d'isomérisation évolue avec la constante diélectrique du solvant mais seulement de façon cohérente dans les séries homologues (alcools, nitriles) où la vitesse de la réaction d'isomérisation augmente quand la constante diélectrique du solvant diminue. La vitesse d'isomérisation est en général moins rapide dans les solvants protiques que dans les solvants aprotiques.

En résumé les résultats présentés montrent que, si la présence de triester accélère d'autant plus la transformation isomérique de (I) en (III) que la proportion de triester est plus importante, le sel pur peut également s'isomériser vraisemblablement selon une attaque nucléophile intra-

moléculaire dont l'importance peut devenir prépondérante si la proportion de triester est faible.

Nous avons constaté que, en chauffant à 100°,5 durant une semaine le diméthylthiophosphate de sodium en suspension dans le benzène, ce sel s'isomérisait dans la proportion de 58 %.

Contrairement à l'hypothèse de Melnikov (4), il paraît peu probable que l'ion ammonium quaternaire puisse exercer une action alcoylante.

Enfin, il convient de remarquer l'influence importante du milieu réactionnel sur la vitesse de la réaction d'isomérisation.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) G. Hilgetag, *J. prakt. Chem.*, 12, 1960, p. 6.
(2) P. Chabrier et N. T. Thuong, *Colloque national du Phosphore*, C. N. R. S., Toulouse, septembre 1965 (à paraître).
(3) O. Foss, *Acta Chem Scand.*, 1, 1947, p. 8.
(4) N. N. Melnikov, *Zh. obsheh. Khim. S. S. S. R.*, 34, n° 1, 1964, p. 40.

(*Institut de Pharmacologie,*
Faculté de Médecine, C. N. R. S.,
21, *rue de l'École-de-Médecine, Paris,* 6e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la température sur le bleu de toluidine en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Robert De Groote**, présentée par M. Robert Courrier.

Le bleu de toluidine présente en solution aqueuse un équilibre entre deux formes du colorant.

Cet équilibre a été mis en évidence par l'apparition de deux points isosbestiques, l'un dans le visible et l'autre dans l'ultraviolet, lors de la prise de spectres à différentes températures.

Nous avons étudié les spectres visibles et ultraviolets du bleu de toluidine à concentration constante, pour des températures comprises entre 2 et 90°C. Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre « Beckman » D. B. à inscription linéaire en absorbance. Les températures

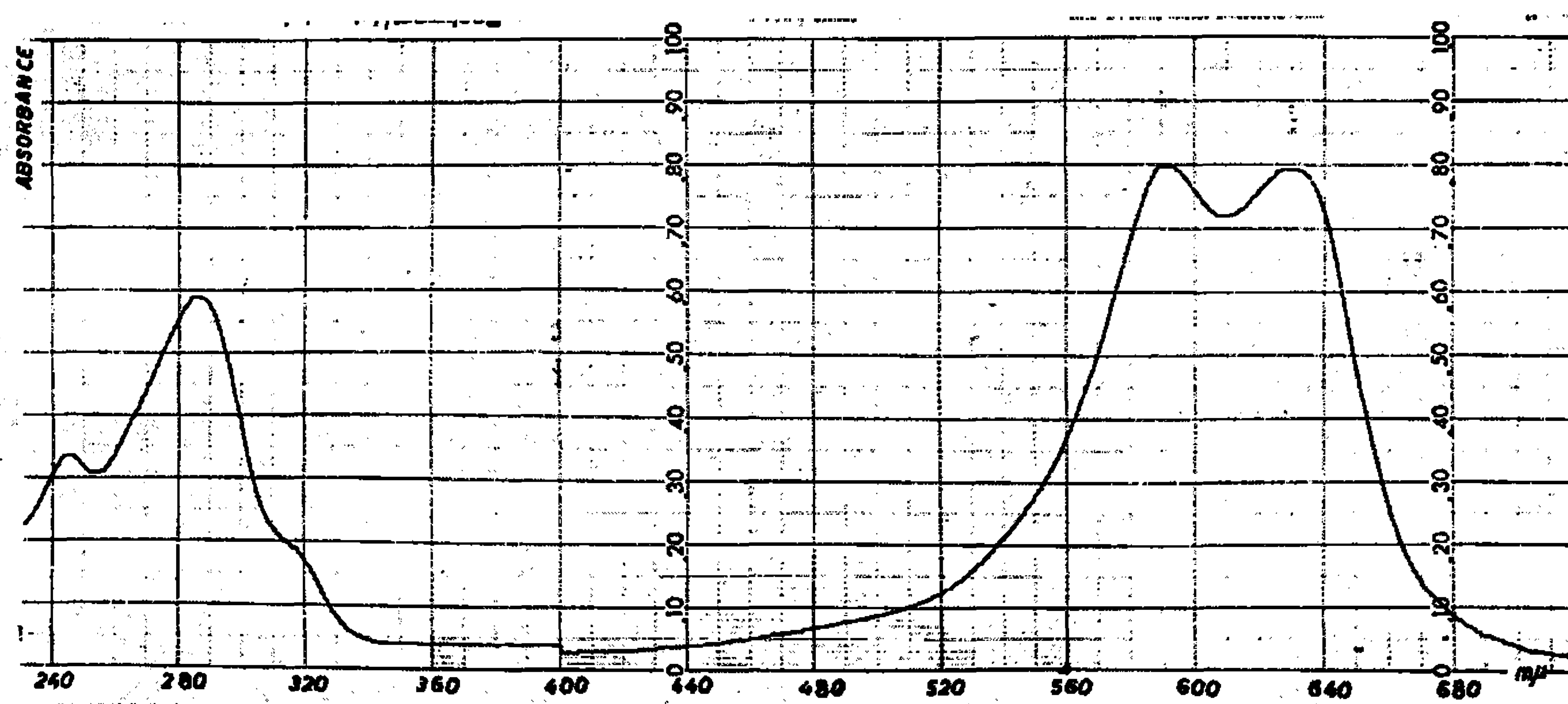


Fig. 1. — Spectre du bleu de toluidine à 20°C.
Concentration : 2,50. 10^{-5} mole/l.
Solvant : eau.

ont été maintenues constantes dans la chambre de l'instrument par un thermostat « Horizont » à circulation forcée et lues directement sur un thermomètre plongeant directement dans la cuvette de référence.

Ayant vérifié que la présence d'impuretés, même en doses minimes, modifie profondément le comportement du colorant, nous avons pris bien soin de le purifier par extraction liquide-liquide ($CHCl_3$-H_2O) et par chromatographie sur silice « Merck » (0,05-0,20 mm), avec comme éluant, un mélange éthanol-benzène 7 : 3, contenant 0,4 % (v/v) d'acide acétique.

Divers échantillons commerciaux de bleu de toluidine, utilisés tels quels, nous ont fourni à 20°C en solution aqueuse à une concentration de l'ordre de $2,5.10^{-5}$ mole/l, des spectres d'absorption comparables à ceux publiés par divers auteurs [(1), (2), (3)], avec un maximum très large au voisinage de 615-630 mμ. Après purification soigneuse, ils nous ont montré deux maximums bien séparés dans le visible, à 590 et 630 mμ et deux autres dans l'ultraviolet à 245 et 287 mμ, avec un léger épaulement à 320 mμ (*fig.* 1).

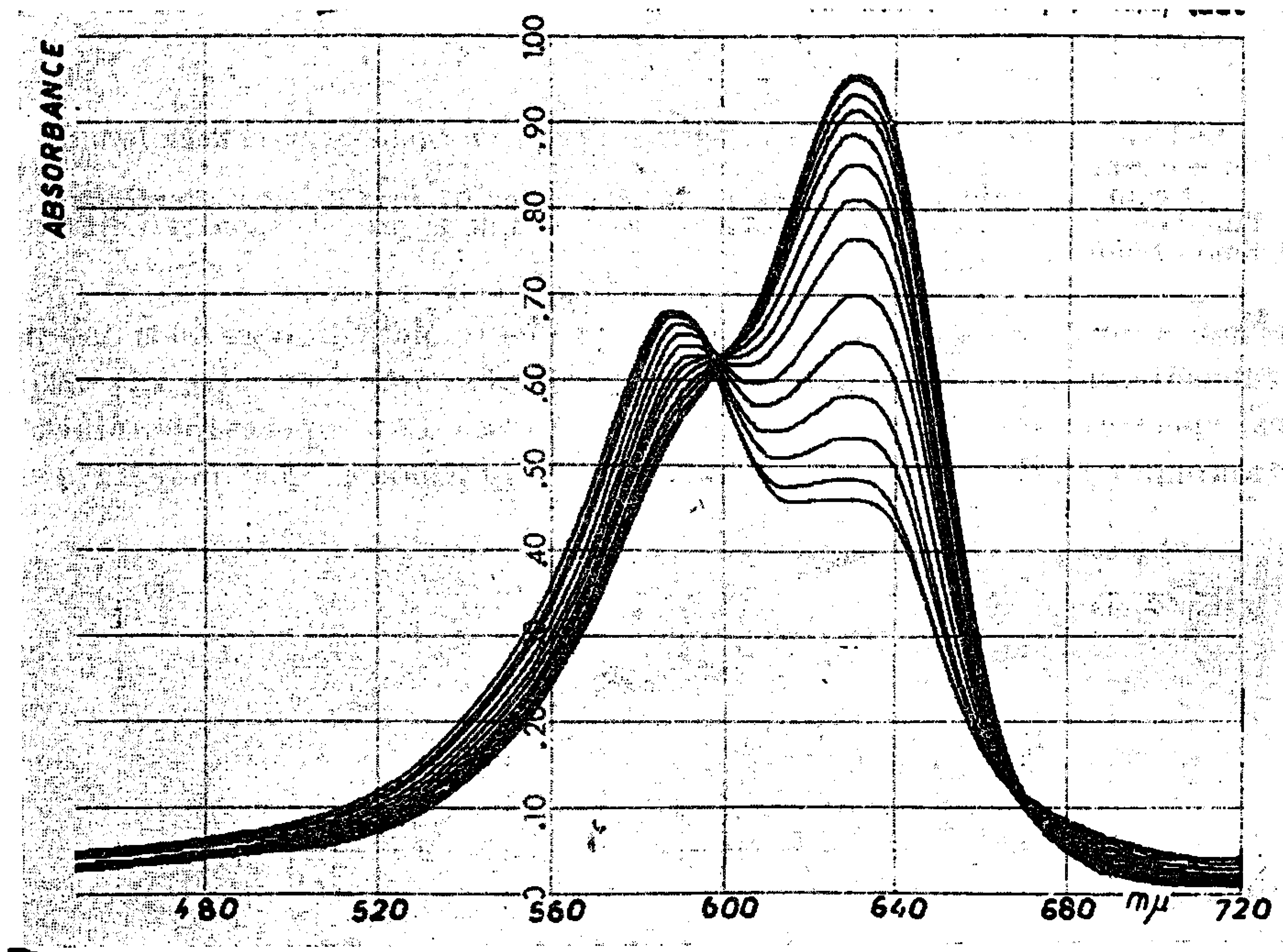


Fig. 2. — Spectre de bleu de toluidine dans le visible.

Températures : 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 54, 60 et 64°C.

Concentration : $2,06.10^{-5}$ mole/l.

Solvant : eau.

Entre 2 et 65°C, l'augmentation de la température provoque une augmentation des absorptions à 630 et 287 mμ et une diminution correspondante des absorptions à 590 mμ et dans la zone entre 245-275 mμ. L'effet est réversible. Dans le visible, l'ensemble des courbes tracées entre 2 et 65°C montre un point isosbestique très bien délimité à 598 mμ et un autre à 670 mμ (*fig.* 2). Dans l'ultraviolet, où la variation d'absorption en fonction de la température est moindre, on peut voir, dans des conditions favorables (concentration de l'ordre de $3,5.10^{-5}$ mole/l, enregistrement avec expansion des longueurs d'ondes) un point isosbestique incontestable à 279 mμ (*fig.* 3).

Au-dessus de 65°C les spectres quittent l'isosbestique et subissent un léger effet bathochrome, tant dans le visible que dans l'ultraviolet. De plus, les effets de températures entre 65 et 90°C ne sont pas reproductibles, les courbes obtenues en augmentant les températures ne se superposant pas exactement aux courbes obtenues en diminuant les températures. Il pourrait s'agir d'un effet de thermochromisme, décrit déjà dans la littérature par différents auteurs [(4), (5), (6)] et dont une des interprétations possibles est que la population des niveaux de vibration de la molécule dépend de la température. En chauffant, on fait passer les

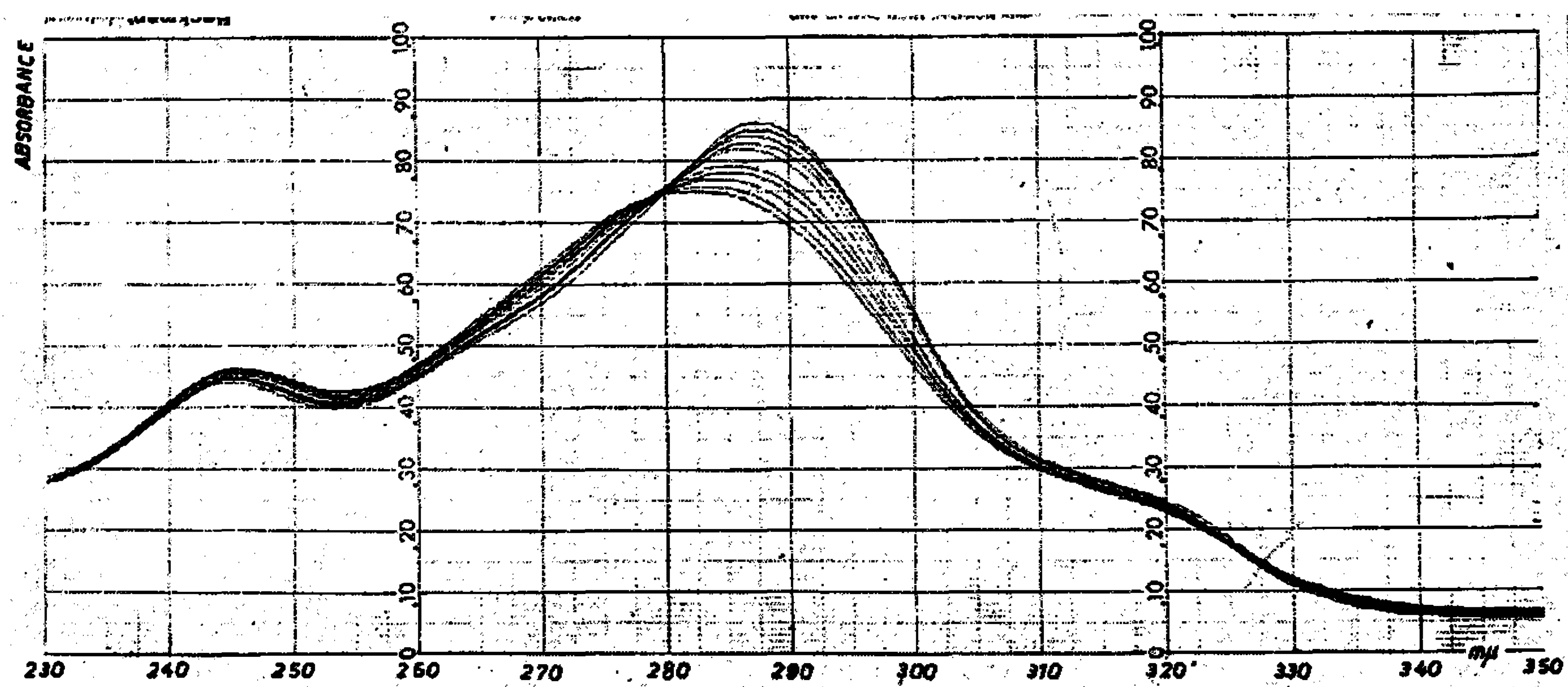


Fig. 3. — Spectre du bleu de toluidine dans l'ultraviolet.
Températures : 5, 10, 15, 20, 30, 35, 40, 45, 50 et 55°C.
Concentration : $3,43.10^{-5}$ mole/l.
Solvant : eau.

molécules à un niveau de vibration plus élevé, au départ duquel s'effectue la transition électronique.

Toutefois il ne semble pas que le chauffage en solution aqueuse entre 65 et 90°C produise une altération chimique du colorant car les solutions chauffées au-dessus de 65°C et refroidies en dessous de cette limite présentent à une température déterminée des spectres superposables.

Ces faits montrent l'existence, en solution aqueuse, d'un équilibre réversible entre deux formes du colorant. Dans tous les solvants organiques que nous avons essayés, seul existe le maximum à 630 mμ, avec des coefficients d'extinction molaires supérieurs à ceux observés dans l'eau à 25°C.

La différence d'énergies entre les absorptions à 630 et 590 mμ de même qu'entre 287 et 282 mμ, correspond approximativement à 3 kcal/mole. Cette observation ainsi que le comportement du colorant en solvants organiques sont compatibles avec l'idée que l'équilibre en solution aqueuse

est rendue possible par la formation de liens d'hydrogène entre l'eau et l'une des formes du bleu de toluidine.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) J. BALL et D. JACKSON, *Stain Technol.*, 28, 1953, p. 33.
(2) H. J. CONN, *Biological Stains*, 1953, p. 108.
(3) J. A. BERGERON et M. SINGER, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 444.
(4) J. C. D. BRAND et J. R. DAVIDSON, *J. Chem. Soc.*, 72, n° 1, 1956, p. 15.
(5) W. T. GRUBB et G. B. KISTIAKOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 419.
(6) J. H. DAY, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 65.

(*Département de Chimie organique,*
Faculté de Philosophie, Sciences et Lettres
de Ribeirão Prêto, S. P., *Brésil.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photooxydation à un et à deux photons de quelques hydrocarbures aromatiques. Détermination des potentiels d'oxydation en milieu rigide.* Note (*) de MM. **Robert Lesclaux** et **Jacques Joussot-Dubien**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les potentiels d'ionisation de quelques carbures aromatiques dissous dans l'acide borique, sont déterminés à partir de mesures de vitesse de photooxydation en fonction de l'intensité d'irradiation.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré l'existence d'un processus à deux photons dans le cas de la photooxydation du triphénylène dans l'acide borique. Depuis, plusieurs travaux ont mis en évidence un processus identique dans divers cas de photooxydation [([2]), ([3]), ([4])]. Récemment, Ray et Hamilton ([5]) ont confirmé notre résultat sur le 3.4-benzopyrène en montrant que la vitesse d'ionisation varie avec le carré de l'intensité d'irradiation. Ils ont trouvé, par ailleurs, que la relation entre la vitesse et l'intensité devient linéaire au-dessus d'un certain seuil d'énergie.

En cherchant à préciser le processus de photoéjection d'un électron en deux étapes, nous avons pensé que la mesure des vitesses de photooxydation constituait une méthode de détermination des potentiels d'oxydation des composés aromatiques en solution vitreuse. Il suffit de déterminer le seuil d'énergie pour lequel la relation entre la vitesse de formation des ions et l'intensité d'irradiation devient linéaire.

Appareillage. — Nous avons suivi la formation des ions en enregistrant la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux traversant l'échantillon, à une longueur d'onde où seul l'ion absorbe. Le rendement quantique apparent de la photooxydation, mesuré au moyen d'une thermopile, est très faible. Dans le cas du 3.4-benzopyrène par exemple, il est de l'ordre de 10^{-4} à 365 mμ et de 10^{-3} à 310 mμ pour des intensités d'environ 10^{17} quanta.s^{-1}.cm^{-2}. Il est par conséquent nécessaire d'utiliser un faisceau d'excitation intense tout en conservant une bande passante spectrale étroite. Nous avons résolu ce problème en formant sur l'échantillon l'image réduite de la fente de sortie du monochromateur; le flux d'irradiation était ainsi concentré sur une surface de 1 mm^2 environ. De plus, pour augmenter la sensibilité, le faisceau de mesure traversait deux fois l'échantillon, une lamelle d'acide borique que nous avions posée sur un miroir. Différentes valeurs de l'intensité d'irradiation ont été obtenues en interposant sur le faisceau des filtres neutres.

Le dispositif que nous avons utilisé s'est avéré extrêmement sensible, puisqu'une courbe de cinétique pouvait être tracée en quelques minutes.

Il nous a également permis d'étendre notre étude à des substances telles que l'anthracène, le tétracène, voire le pérylène dont le rendement en ions est extrêmement faible.

Même lorsque les mesures étaient relativement imprécises, elles nous ont toujours permis de choisir sans ambiguïté entre une relation linéaire ou quadratique de la vitesse d'ionisation en fonction de l'intensité d'irradiation.

RÉSULTATS. — A titre d'exemple, les résultats d'une série de mesures de vitesse d'ionisation en fonction de l'intensité d'irradiation, effectuées sur l'anthracène, sont données dans le tableau I où I et λ sont respectivement l'intensité et la longueur d'onde d'irradiation.

TABLEAU I.

I		1	0,725	0,475	0,34	0,22
I^2		1	0,525	0,225	0,115	0,048
Vitesses d'ionisation de l'anthracène.	$360 < \lambda < 380$ mμ	1	0,53	0,23	–	–
	$305 < \lambda < 335$ mμ	1	0,50	0,235	0,13	0,055
	$250 < \lambda < 265$ mμ	1	0,51	0,235	0,11	0,06
	$235 < \lambda < 245$ mμ	1	0,67	0,44	0,30	0,195

Les valeurs des intensités et des vitesses sont exprimées en unités arbitraires, la valeur maximale étant toujours choisie pour unité. On remarque très nettement que la vitesse d'ionisation devient proportionnelle à I pour des longueurs d'onde comprises entre 235 et 245 mμ alors qu'elle était encore proportionnelle à I^2 entre 250 et 265 mμ. On peut ainsi déterminer avec une bonne approximation le seuil de l'ionisation ne mettant en jeu qu'un seul photon. Pour le cas considéré, ce seuil est situé à 245 mμ, ce qui correspond à une énergie égale à 5,05 eV. Des résultats analogues ont conduit à des valeurs du potentiel d'oxydation égales à 4,9 V pour le 3.4-benzopyrène et 4,5 V pour le tétracène.

Ces trois substances sont les seules pour lesquelles nous avons pu déterminer une valeur sûre du seuil de l'ionisation directe. Les autres hydrocarbures aromatiques possèdent en effet des potentiels d'oxydation élevés, supérieurs à 5,4 V, soit 235 mμ qui est la limite de l'émission lumineuse de notre lampe. Pour le naphtalène par exemple, la vitesse d'ionisation est proportionnelle à I^2 dans tout le domaine spectral examiné; on peut seulement conclure que le potentiel d'oxydation est supérieur à 5,4 V. Pour le pyrène toutefois, la mesure effectuée entre 232 et 240 mμ conduit à une relation intermédiaire entre I et I^2 (environ $I^{1,5}$). On peut donc encore, dans ce cas, donner la valeur approximative suivante du potentiel d'oxydation : 5,35 V.

Il reste à examiner le cas du pérylène. Plusieurs séries de mesures effectuées entre 245 et 270 mμ ont conduit à une relation linéaire en fonction

de l'intensité. Entre 270 et 280 mμ, le rendement en ions devient extrêmement faible et la relation n'est plus tout à fait linéaire. Au-dessus de 280 mμ, l'apparition des ions n'est plus décelable. Le fait de ne pas pouvoir mettre en évidence un processus à deux photons dans le cas du pérylène est à rapprocher de la difficulté bien connue de peupler l'état triplet de cet hydrocarbure. Ce résultat serait donc en faveur d'un rôle joué par l'état triplet dans le processus à deux photons. Si l'état triplet ne constitue pas lui-même l'état intermédiaire à partir duquel le deuxième photon est absorbé, il est fortement probable qu'il est au moins à l'origine de la formation de cet état. En admettant cette hypothèse, le seuil d'ionisation directe du pérylène doit se situer entre 270 et 280 mμ soit environ 4,5 eV.

Le tableau II rassemble les résultats obtenus et permet de comparer les potentiels d'oxydation des composés dans un verre d'acide borique (I_{AB}) aux potentiels d'ionisation en phase gazeuse I_g.

TABLEAU II.

Molécules.	I_{AB}(V).	I_g(V).	$I_{AB} - I_g$.
Naphtalène	>5,4	8,12 [6]	<2,7
Anthracène	5,05	7,38 [6]	2,33
Tétracène	4,5	6,88 [6]	2,38
Pyrène	5,35	7,55 [7]	2,20
3.4-benzopyrène	4,9	7,2 [7]	2,30
Pérylène	4,5	7,03 [7]	2,53

L'abaissement du potentiel d'ionisation d'une molécule, lorsqu'on considère l'état gazeux et l'état dissous, est du même ordre de grandeur pour toutes les substances considérées, environ 2,3 V. Il est donc, en première approximation, caractéristique du solvant.

Les mesures que nous avons effectuées non seulement apportent des éclaircissements sur le mécanisme de photoionisation, mais aussi conduisent à des données énergétiques intéressantes sur les molécules aromatiques. Cette méthode doit pouvoir être généralisée et permettre l'étude de la photooxydation de nombreux composés, dans divers solvants rigides. Seul le moyen de détection de la photooxydation doit être adapté à chaque cas. La spectroscopie d'absorption, telle que nous l'avons utilisée est peut-être une des méthodes les moins sensibles. Citons parmi les procédés les plus prometteurs, l'étude de l'intensité de l'émission lumineuse consécutive à la recombinaison des charges, fluorescence retardée ou thermolumineuse, la photoconductivité, la R. P. E., etc. Une difficulté subsiste cependant, c'est celle des sources dont l'émission est suffisamment puissante entre 200 et 250 mμ.

Les résultats que nous avons obtenus, en accord avec ceux des autres auteurs, confirment définitivement le processus de photooxydation à deux

photons des composés aromatiques dans le proche ultraviolet. Si l'état triplet de la molécule est très certainement impliqué dans ce processus, la nature exacte de l'état intermédiaire reste à préciser.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) J. Joussot-Dubien et R. Lesclaux, *Comptes rendus*, 248, 1964, p. 4260.
(2) K. D. Cadogan et A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2550.
(3) W. Gibbons, G. Porter et M. Savadatti, *Nature*, 206, 1965, p. 1355.
(4) Kh. S. Bagdasar'yan et V. A. Kondrat'ev, *Kinetika i kataliz*, 6, 1965, p. 777.
(5) J. P. Ray et T. D. S. Hamilton, *Nature*, 206, 1965, p. 1040.
(6) L. Lyons et G. Morris, *J. Chim. Soc.*, 1960, p. 5192.
(7) M. A. Slifkin, *Nature*, 200, 1963, p. 877 et 766.

(*Département de Chimie physique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.)

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Aspects physicochimiques de la condensation de plasmas froids* (Cu, A, O)* *obtenus par pulvérisation cathodique réactive*. Note (*) de MM. **Bernard Laville Saint-Martin**, **Guy Perny**, et **Michel Samirant**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le rendement de la synthèse de couches minces de Cu, Cu_2O, CuO par condensation de plasmas froids (Cu, A, O)* (pulvérisation cathodique réactive) est expliqué par la conjonction de deux mécanismes fondamentaux différents : 1. Initiation d'entités chimiques par excitation de valence; 2. Perturbation de celles-ci par la chimie conventionnelle des processus d'oxydation.

Nous avons montré [1] que la condensation, à la température ambiante, de plasmas froids (métal, A, O)* initiés sous pression réduite, aboutit, selon les conditions expérimentales, à la synthèse de couches minces soit du métal, soit de l'un ou l'autre de ses oxydes. Afin de préciser certains

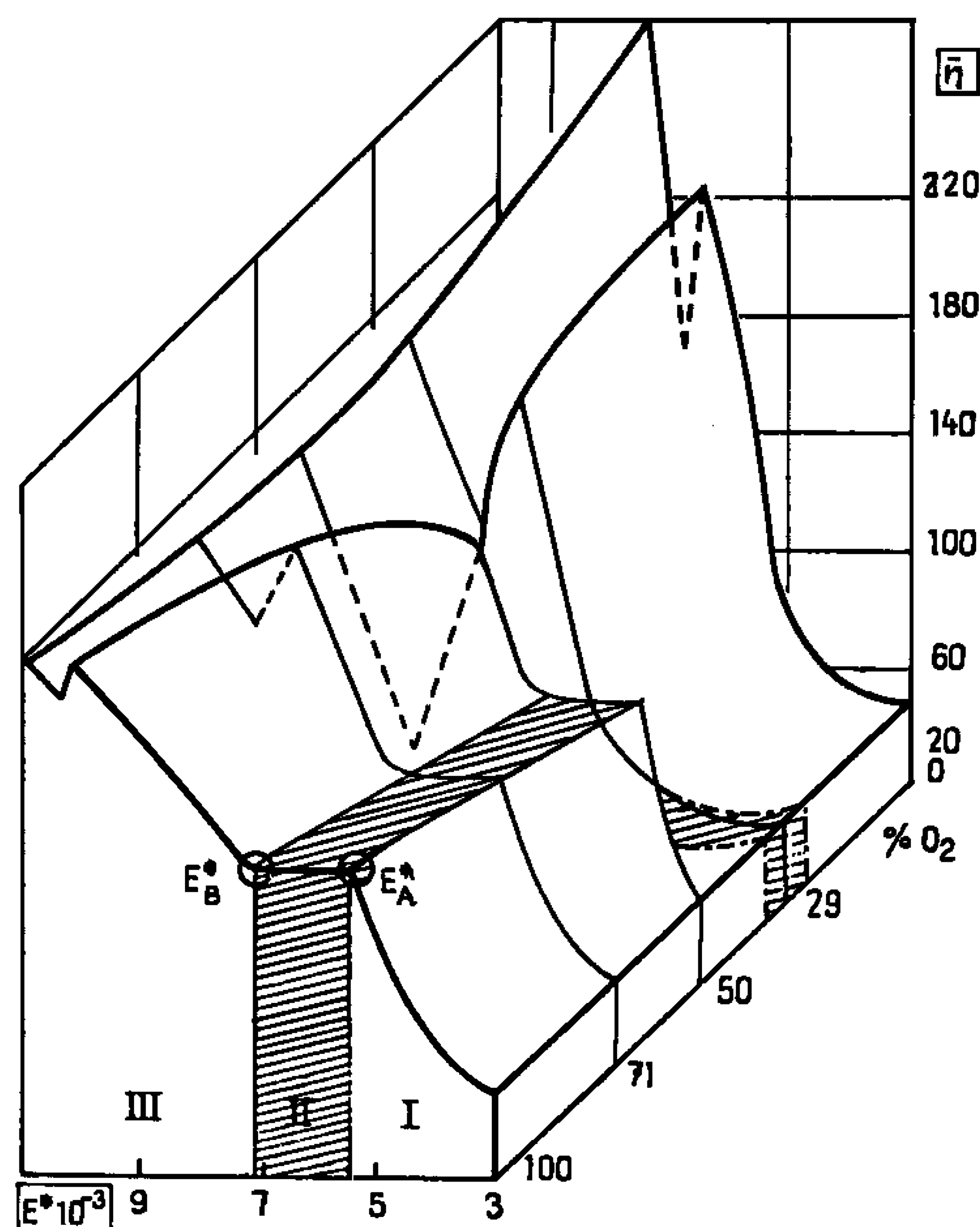


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre de la condensation du plasma froid (Cu, A, O)*.

des principes physicochimiques directeurs de la pulvérisation cathodique réactive invoquée ici, nous devons étudier systématiquement, pour différents plasmas, l'influence des paramètres énergétiques et chimiques sur la composition du condensat et sur le rendement moyen $\bar{\eta}$ de la condensation (en Å.mn^{-1}).

Dans cette Note nous considérons, à titre d'exemple, l'influence du champ réduit et du pourcentage C en oxygène sur les caractéristiques

des couches minces dans le cas particulier du plasma (Cu, A, O)* condensé sur SiO_2 amorphe.

RAPPEL DE RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ANTÉRIEURS [1]. — 1. *Diagramme tridimensionnel* $\eta = f(C, E^*)$ (*fig.* 1). — L'ensemble des résultats est représenté par la figure. L'examen de celle-ci révèle l'existence de trois domaines d'équilibre caractérisés chacun par la similitude de critères physiques ou chimiques tels que : l'aspect macroscopique, l'adhérence sur le support, la composition chimique, la résistivité ρ.

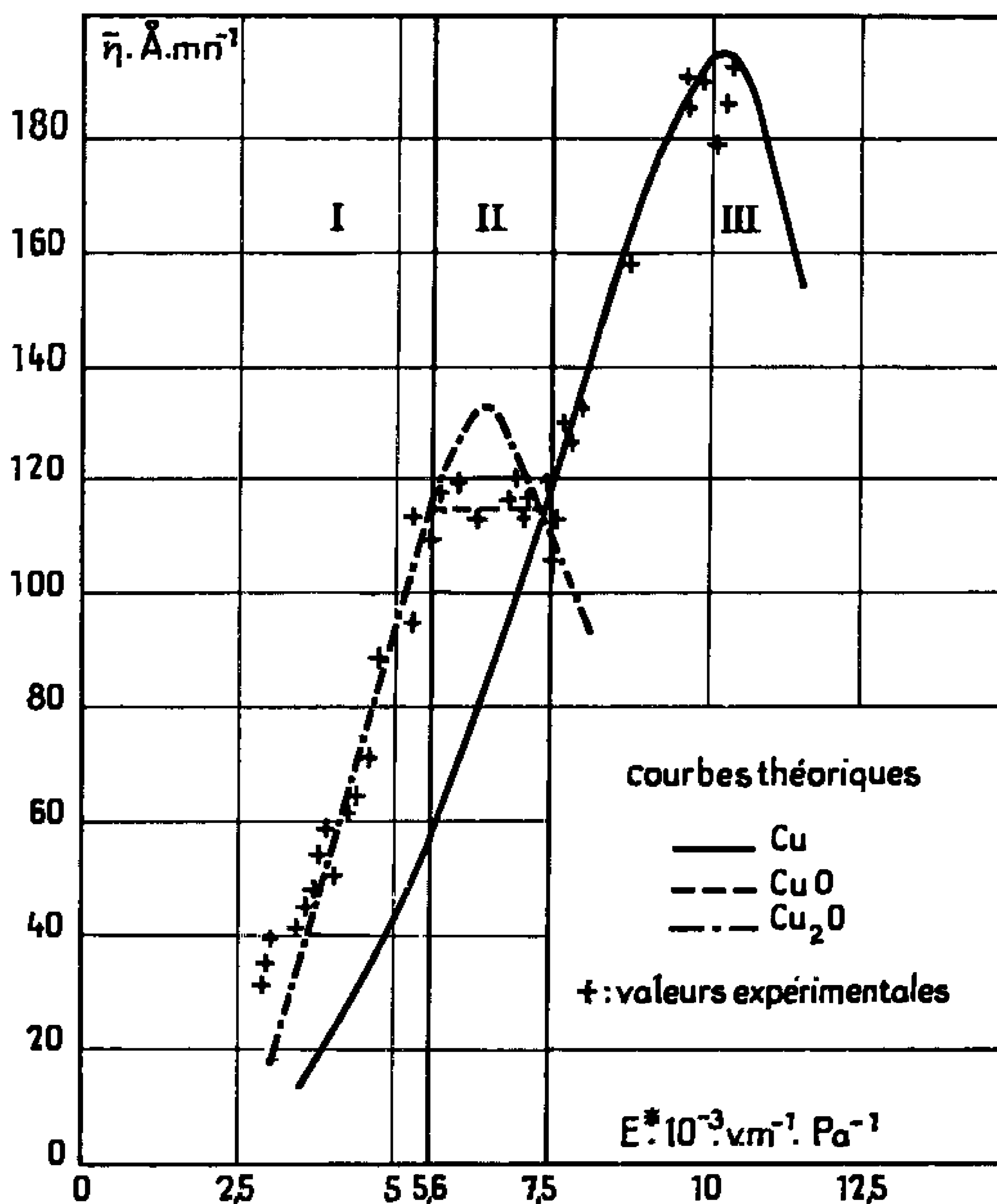


Fig. 2. — Courbes théoriques de la condensation d'un plasma froid (Cu, A, O)* à 71 % O_2 et 29 % A.

2. *Diagramme de phase.* — Désignons par E^*_A et E^*_B les valeurs caractéristiques du champ réduit qui correspondent aux limites des trois domaines morphologiques précédemment invoqués. Les variations de ces deux grandeurs avec la concentration en oxygène représentent le diagramme de phase du système ternaire Cu_2O, CuO, Cu. Ce diagramme est alors caractéristique de la condensation d'un plasma froid donné.

MÉCANISMES PHYSICOCHIMIQUES. — Ces différences très marquées de l'influence de E^*, pour une concentration donnée en oxygène moléculaire, sur la composition chimique des couches condensées peuvent trouver leur origine, soit dans un processus « chimique » d'oxydation, soit dans un processus « physique » d'excitations et d'interactions des particules au sein du plasma.

L'existence même du domaine III pour les teneurs en oxygène élevées prouve que les réactions d'oxydation ne peuvent être initiées que dans le plasma. En effet, si celles-ci avaient lieu exclusivement dans des phases condensées, au niveau du dépôt ou de la cathode, la synthèse de l'un ou l'autre des oxydes de cuivre pourrait difficilement être gouvernée, comme c'est le cas, par un accroissement de l'énergie mise en jeu. Par contre si, dans l'hypothèse d'une initiation directe dans le plasma, le temps de vol de la particule pulvérisée devient inférieur à la durée de vie moyenne du germe initiateur de la réaction de synthèse, nous devons observer la condensation d'un dépôt de même composition que la cathode, ce qui est précisément le cas ici. Cette constatation nous a conduits à associer à chaque composé chimique condensé *un germe métallique initiateur* particulier et le rendement de condensation obéit à une relation de la forme [([2]), ([3])] :

$$\text{(I)} \qquad \bar{\eta} = A E^{*2} \exp - \left(\frac{B}{E^*} + C E^* \right) + \bar{\eta}_0,$$

où les paramètres A, B et C dépendent entre autres de grandeurs caractéristiques de la réaction de synthèse considérée, telles que l'énergie d'activation de formation et la durée de vie du germe initiateur.

Dans le cas de (Cu, A, O)* on constate l'existence de trois domaines morphologiques dont il est manifeste que deux seulement relèvent d'un mécanisme de synthèse par excitation de valence : les domaines I et III.

Le fait que le rendement de condensation de CuO soit indépendant, pour une teneur en oxygène donnée, des valeurs de E^* (*fig.* 1) est compatible avec la formule (1). L'examen par microscopie et microdiffraction électronique des couches minces de CuO met en évidence par ailleurs au voisinage du domaine morphologique correspondant au cuivre, une texture fibrillaire. Si les particules de CuO étaient engendrées directement dans le plasma elles seraient statistiquement réparties sur le substrat de condensation, ce qui n'est pas le cas. Cette constatation, jointe à un examen critique du passage entre les zones II et III, nous conduit à faire l'hypothèse que *la synthèse de* CuO *relève pour l'essentiel d'un processus de formation d'ordre chimique, au niveau de la condensation du faisceau.* En effet, lors de la synthèse de Cu_2O dans le plasma, des conditions thermodynamiques et chimiques locales peuvent entraîner la formation, au voisinage du support, de germes de CuO selon la réaction



$$\text{(II)} \qquad 2\,Cu_2O + O_2 \rightarrow 4\,CuO.$$

Ce germe de CuO devient alors, pour son voisinage immédiat, un catalyseur de la réaction de dismutation de l'oxydule ([4]) d'après



$$\text{(III)} \qquad Cu_2O \xrightarrow[(CuO)]{} CuO + Cu.$$

Le cuivre ainsi formé pourrait, à la suite d'une diffusion en surface dans le réseau de l'oxyde cuivreux, réagir avec de l'oxygène superficiel et aboutir

à nouveau à la synthèse de Cu_2O, qui pourra, à son tour, être consommé par CuO; la réaction complète conduit alors à la formation d'oxyde cuivrique pur selon le bilan réactionnel (II). Toutefois si la vitesse de formation de l'oxydule devient inférieure à sa propre vitesse de dismutation, la réaction (II) n'est plus totale dans le contexte général. Dans cette hypothèse des amas de cuivre se formeront au sein de l'oxyde cuivrique comme c'est précisément le cas ici.

La condensation de $(Cu, A, O)^*$ peut dès lors être entièrement décrite par l'utilisation de deux familles d'équations du type (I), la formation de CuO intervenant alors comme une sorte d'« *accident d'ordre chimique* » ([5]) dans la condensation de l'oxyde cuivreux.

Pour chaque composition en oxygène du plasma, il nous est donc ainsi possible de calculer les courbes théoriques $\bar{\eta} = f(E^*)$ de la condensation de Cu, CuO et Cu_2O. A titre d'exemple nous montrons l'application de notre théorie à la condensation d'un plasma $(Cu, A, O)^*$ à 71 % d'oxygène (*fig.* 2).

Conclusion. — Nous avons voulu montrer que l'un des principaux processus physicochimiques directeurs de la synthèse de couches minces de Cu, Cu_2O, CuO, par condensation de plasmas froids (pulvérisation cathodique réactive) pouvait relever de mécanismes d'excitation de valence durant le transfert des particules métalliques pulvérisées; *les processus d'oxydation classiques de la chimie conventionnelle interviennent alors comme des perturbations dans le processus général de la condensation des faisceaux.*

(*) Séance du 10 octobre 1966.

([1]) G. Perny et B. Laville Saint-Martin, *Colloque international sur des problèmes fondamentaux dans la Physique des couches minces*, Göttingen, septembre 1965.

([2]) G. Perny, M. Samirant et B. Laville Saint-Martin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1841.

([3]) G. Perny, B. Laville Saint-Martin et M. Samirant, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 265.

([4]) Seybolt, *Adv. Physics*, 12, 1963, p. 45; O'Keeffe et Stone, *Proc. Roy. Soc.* (Grande-Bretagne), A, 267, 1962, p. 501 et 1331.

([5]) Nous reviendrons sur ce concept dans nos prochains travaux.

(*Laboratoire de Physicochimie des Couches minces,*
3, *rue Werner, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

SPECTROMÉTRIE DE MASSE. — *Production d'un faisceau de radicaux libres par échange de charge à partir d'ions dérivés du méthane.* Note (*) de MM. **Michel Catte, Roger Lavertu, André Pentenero** et **Pierre Le Goff**, présentée par M. Maurice Letort.

Nous proposons une méthode permettant d'obtenir un faisceau de radicaux libres ayant une énergie cinétique ajustable à volonté. Ces radicaux libres sont produits par échange de charge entre des ions dérivés du méthane et un gaz cible. Une ré-ionisation ultérieure permet d'analyser par spectrométrie de masse la composition du faisceau.

1. Résultats expérimentaux. — Nous avons décrit précédemment [1] un appareil dans lequel un faisceau d'ions rapides (500-3 000 eV) issu d'une source (I) traverse une cible gazeuse (II) où il est partiellement neutralisé. Les particules neutres obtenues sont ré-ionisées par collisions dans une deuxième cible gazeuse (III). On détermine par spectrométrie de masse la nature et l'énergie des particules résultant de ces divers processus.

Nous avons introduit :

— du méthane dans la chambre I, produisant ainsi un faisceau contenant les ions CH_5^+, CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+, CH^+, C^+, H^+;

— de l'azote dans les cibles II et III.

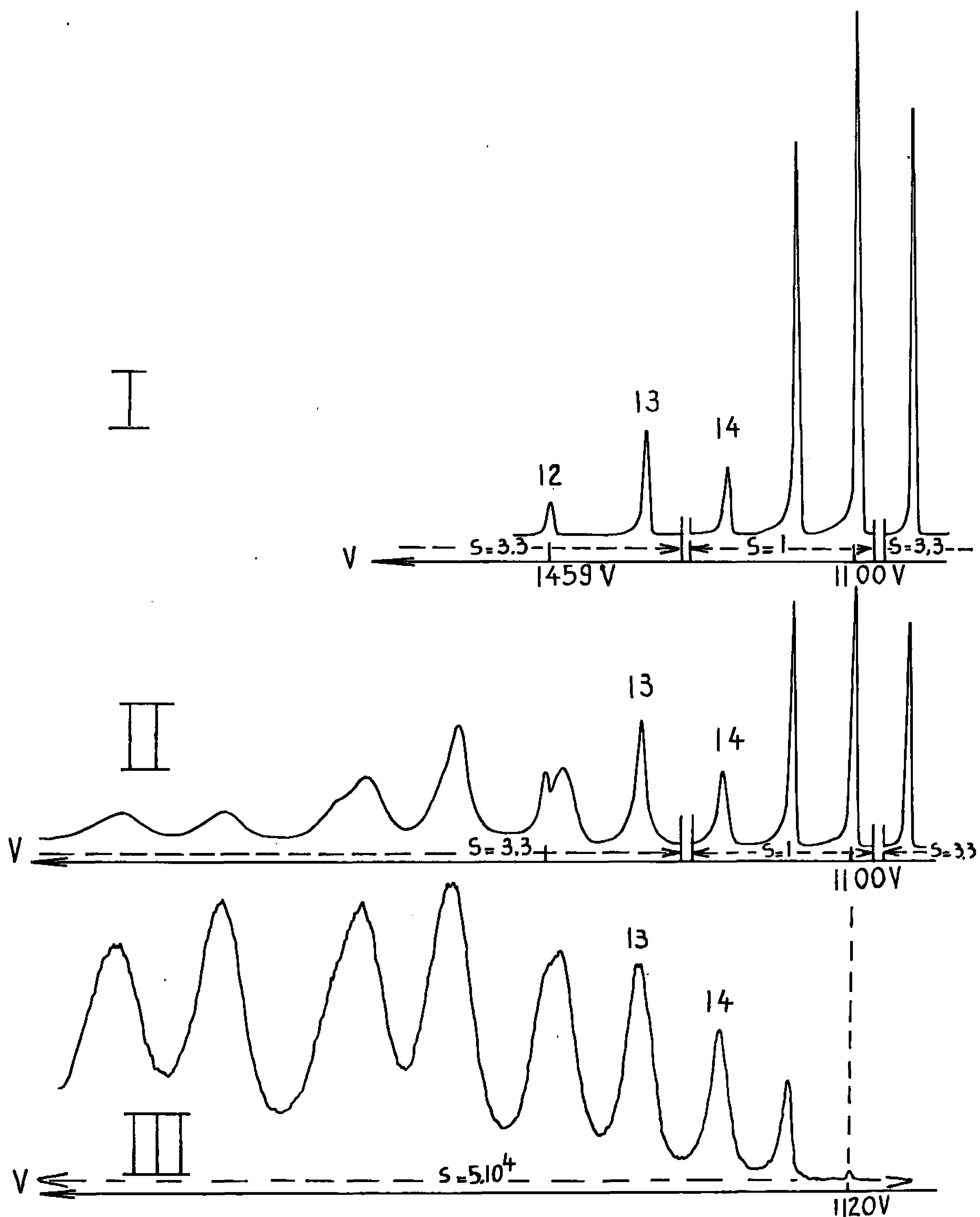
Nous avons étudié par spectrométrie de masse, soit la composition du faisceau ionique sortant de la chambre II (III étant vide), soit la composition du faisceau ionique sortant de la chambre III; dans ce dernier cas, un déflecteur électrostatique placé entre II et III ne laisse pénétrer dans III que des particules neutres.

Cette étude permet de déterminer les masses vraies ou apparentes des ions. L'analyse peut se faire à champ magnétique constant et conduit aux spectres (I), (II), (III) (*fig.* 1).

A un décalage d'une vingtaine de volts près [1] pour le spectre n° III, on remarque la parfaite similitude de disposition des pics, ce qui permet, en particulier pour le spectre n° III, d'attribuer les masses 13, 14, 15 et 16 aux pics de masses les plus élevées et à partir de l'une ou l'autre de ces masses entières, de déterminer les différents rapports m/e relatifs aux autres pics de ce spectre.

Les mesures à énergie constante et à champ magnétique variable conduisent aux mêmes résultats que nous rassemblons dans le tableau I ci-après.

2. Interprétation. — *a. Ions sortant de la chambre II.* — *Les valeurs entières* de m/e correspondent aux ions incidents qui n'ont pas subi de collisions dans II. *Les valeurs non entières* de m/e seraient dues à la dégradation des ions du faisceau incident au cours des collisions dans II. Si l'on



Spectres de masse dans le système $\overrightarrow{CH_4}.N_2.N_2$.

Spectre I : Ions sortant de la source S.

Spectre II : Ions sortant de la chambre de neutralisation II.

Spectre III : Ions sortant de la chambre de ré-ionisation III.

néglige les faibles variations d'énergie cinétique ayant lieu au cours de ce fractionnement, le rapport m_a/e_a apparent pour la particule dégradée est donné par

$$\frac{m_a}{e_a}=\left(\frac{m_f}{e_f}\right)^2\frac{e_0}{m_0},$$

TABLEAU I. — *Rapports m/e expérimentaux pour le système* $\overrightarrow{CH_4}.N_2.N_2$.

Ions sortant de S : $P_{II} = 10^{-5}$ torr, $P_{III} = 10^{-7}$ torr.	Ions sortant de II : $P_{II} = 5.10^{-4}$ torr, $P_{III} = 10^{-7}$ torr.	Ions sortant de III (neutres ré-ionisés, $P_{II} = 5.10^{-4}$ torr, $P_{III} = 5.10^{-4}$ torr).
$\frac{m}{e}$.	$\frac{m}{e} \pm 0,04$.	$\frac{m}{e} \pm 0,08$.
17	17	–
16	16	16
15	15	15
14	14	14
13	13	13
–	12,22	12,25
12	12	12
–	11,27	11,27
–	10,58	10,59
–	9,65	9,65
–	9,05	9,06

où m_a est la masse apparente de la particule dégradée; m_f la masse finale de la particule dégradée; m_0 la masse initiale de la particule; e_a, e_f, e_0 sont les charges correspondantes.

Le tableau II donne les rapports m_a/e_a calculés par la formule précédente pour la dégradation des divers ions du méthane.

TABLEAU II. — $\frac{m_a}{e_a}$ *relatif à la dégradation des ions dans le méthane.*

Particules dégradées.	Ions primaires. CH_5^+.	CH_4^+.	CH_3^+.	CH_2^+.	CH^+.	C^+.
CH_5^+	17					=
CH_4^+	15,05	16				
CH_3^+	13,23	14,05	15			
CH_2^+	11,53	**12,25**	13,06	14		
CH^+	9,94	**10,56**	**11,26**	12,07	13	
C^+	8,47	**9,00**	**9,60**	10,28	11,07	12

Cette interprétation explique les cinq valeurs non entières données par l'expérience (valeurs en caractères gras dans le tableau II). Ces valeurs correspondent à la dégradation des ions CH_4^+ et CH_3^+ qui sont les plus abondants dans le faisceau initial. Nous ne trouvons pas expérimentalement les autres valeurs prévues par le tableau II, d'une part parce que les ions CH_5^+, CH_2^+ et CH^+ sont en faible concentration à la sortie de S, et, d'autre part, parce que la série 15,05; 14,05; 13,06; 12,07 est très voisine de la série des entiers et ne peut de ce fait en être distinguée.

b. Ions sortant de la chambre III (neutres ré-ionisés). — La série des valeurs *m/e* étant la même que dans le cas précédent, la même interprétation en est donnée : les valeurs entières de 16 à 12 correspondent à des ions formés sans dégradation et les non entières avec dégradation.

La présence des ions de masses entières 16, 15, 14, 13 et 12 dans le faisceau issu de la chambre III ne peut être expliquée que par la présence dans le faisceau de neutres, des particules de mêmes masses, c'est-à-dire de méthane et de radicaux libres $CH_3^\cdot$, $CH_2^\cdot$, $CH^\cdot$ et $C^\cdot$. Par contre, les quatre pics de masses inférieures à 12, dus aux ions CH^+ et C^+ provenant de la dégradation de CH_4^+ et de CH_3^+ peuvent avoir deux origines :

— soit simple ionisation en III de radicaux libres $CH^\cdot$ et $C^\cdot$ formés par neutralisation dégradante dans la chambre II;

— soit ionisation dégradante en III de CH_4 et de $CH_3^\cdot$ formés par neutralisation simple en II.

— soit ionisation dégradante en III de CH_4 et de $CH_3^\cdot$ formés par neutralisation simple en II.

3. Conclusion. — Nous avons montré la possibilité d'obtenir un faisceau de radicaux libres par échange de charge entre des ions et un gaz cible neutre. Au cours du processus d'échange de charge, ainsi qu'au cours du processus de ré-ionisation, la dispersion d'énergie du faisceau est accrue de façon suffisamment faible pour permettre une analyse ultérieure par spectrométrie de masse.

La mèthode permet donc d'obtenir un faisceau de radicaux libres dont l'énergie cinétique peut être ajustée à volonté (au moins dans le domaine de 500 à 3 000 eV).

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) R. Lavertu, M. Catte, A. Pentenero et P. Le Goff, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1099.

(*Centre de Cinétique physicochimique du C. N. R. S.*
et *École des Industries chimiques,*
Université de Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Localisation des phénomènes de relaxation concernant la zone de passage métal poli-électrolyte perturbée par influence électrostatique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Baratange** et **Félix-Jean Taboury**, présentée par M. Maurice Letort.

La zone de passage « métal poli-électrolyte » est étudiée par voie électrométrique. Une perturbation de la polarisation introduite par influence électrostatique permet de localiser dans la couche d'eau adsorbée l'effet de polarisation instantané, et l'effet de dépolarisation associé dans la couche diffuse ionique sous la forme d'une onde dipolaire amortie.

La présente Note se rapporte à la localisation à l'intérieur de la zone de passage « métal poli-électrolyte » de l'une des propriétés très particulières qu'on peut observer avec des microélectrodes à disque de platine obtenues en polissant soigneusement la section terminale d'un fil enrobé.

Ces propriétés mises en évidence par l'un de nous ([1]) ne peuvent être étudiées dans de bonnes conditions qu'avec l'aide d'un électromètre à corde sous très bon isolement et sous blindage électrostatique. Elles peuvent se caractériser par la possibilité, pour le potentiel d'une telle électrode immergée dans un électrolyte aqueux quelconque :

1° d'évoluer dans le temps d'une manière discontinue;

2° d'être sensibles à des phénomènes d'influence électrostatique.

Ce dernier phénomène est précisément celui dont nous nous occuperons ici, en vue de rechercher sa localisation spatiale et sa nature.

La sensibilité à des phénomènes d'influence se traduit par d'importants potentiels de polarisation temporaire se superposant à la polarisation naturelle des électrodes. Les informations nécessaires ont été obtenues par une étude détaillée de la phase d'établissement de ces potentiels et surtout de la phase qui correspond à leur disparition spontanée. C'est, en effet, de l'analyse de la cinétique du retour à l'équilibre que les principaux enseignements ont pu être tirés. On remarque que les diagrammes chronométriques peuvent être décrits à l'aide de fonctions exponentielles ou de sommes de fonctions exponentielles, introduisant dans les diagrammes faisant suite à une polarisation brusque développée en moins de 0,1 s :

— Une constante de temps τ_1 pour une polarisation positive (*fig.* 1, I).

— Deux constantes de temps τ_2 et τ_3 pour une polarisation négative (*fig.* 1, II).

Avec des électrodes de platine de 1/100 de millimètre de diamètre et des solutions aqueuses, de NaCl par exemple, les constantes de temps τ_1 et τ_3 sont grandes, car elles sont respectivement de l'ordre de 10 et 30 s; τ_2 est faible : de l'ordre de la seconde. Ces constantes semblent dépendre unique-

ment du solvant, ici l'eau, n'étant influencées que d'une manière négligeable par la nature et la concentration de l'électrolyte. La localisation de ces phénomènes peut être précisée en trois étapes.

La première permet d'éliminer la région de la zone de passage qui se trouve au contact même du métal et qu'on admet formée d'eau et exempte d'ion, à l'équilibre, en l'absence de courant [2]. L'étude de l'effet de température sur les constantes de temps τ_1 et τ_3 montre qu'elles sont pratiquement proportionnelles à la viscosité de l'eau pure entre 20 et 80°C. Ceci implique que, dans la phase de relaxation lente des mouvements d'ions sont mis en cause, que ces ions sont probablement ceux de l'eau, et que le siège du phénomène ne peut être la couche frontière aqueuse exempte d'ion.

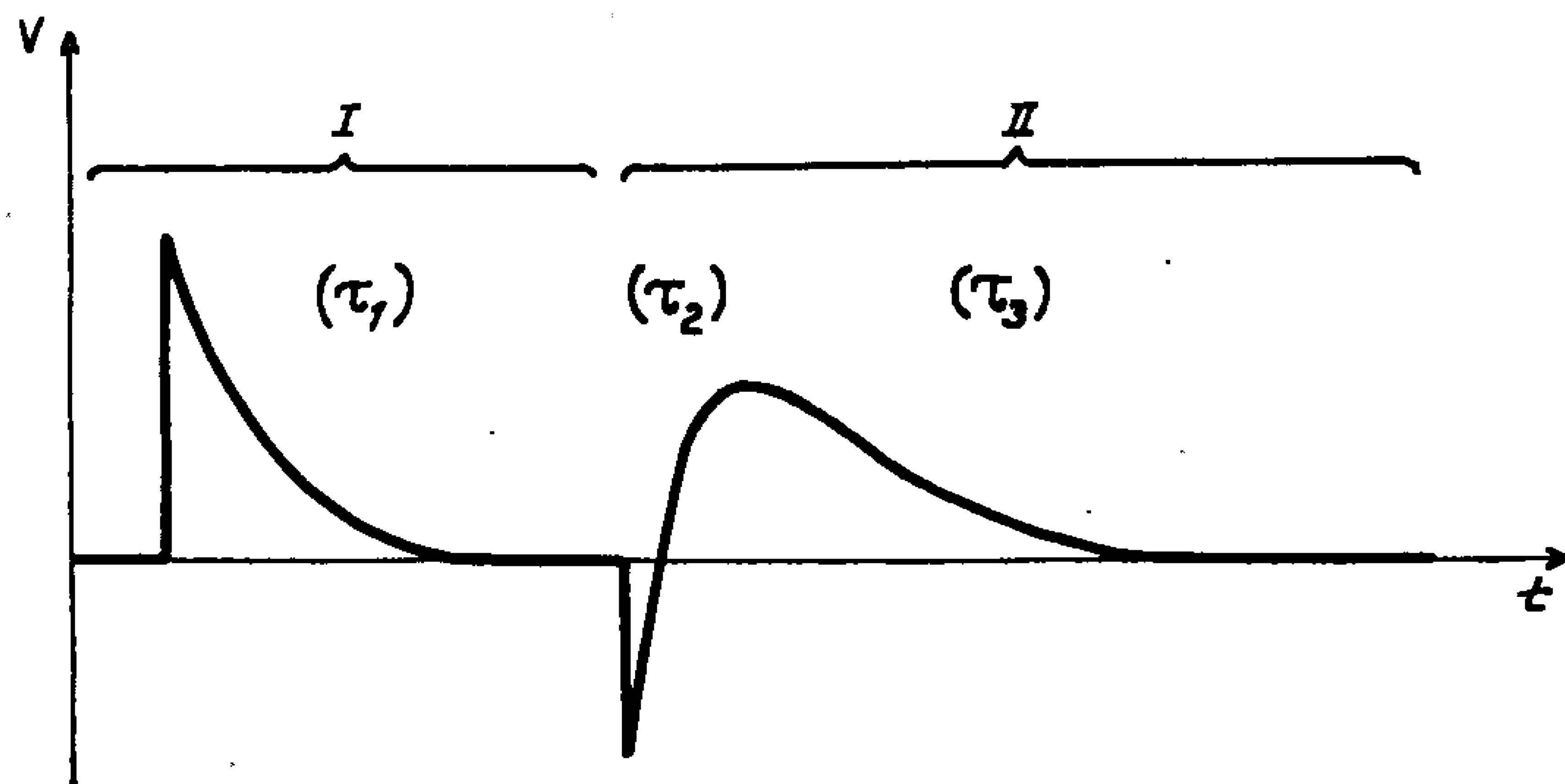


Fig. 1.

La seconde permet d'éliminer tout à la fois la région quasi homogène formant l'extrême limite de la zone de passage du côté de l'électrolyte et l'électrolyte lui-même. En raison de l'extrême petitesse des courants transitoires mis en œuvre on n'a pas à envisager ici de zone dite « de diffusion ».

L'emploi d'une sonde auxiliaire de platine disposée à faible distance du métal, mais au-delà de l'étendue de la zone de passage, montre qu'aucun effet de propagation de la polarisation et de la dépolarisation ne se produit au-delà de la couche de passage.

Il reste donc seulement la couche « diffuse » (au sens de Gouy ou de Stern) comme support du phénomène de dépolarisation. Une vérification de cette dernière proposition repose sur la diminution d'épaisseur de la zone diffuse par l'intervention d'un jet rapide d'électrolyte dirigé sur l'électrode : cette diminution perturbe considérablement les diagrammes de dépolarisation, en en réduisant la durée.

Le mécanisme de la dépolarisation découle de ces observations. L'épaisseur de la couche diffuse et la durée de la dépolarisation étant liées, on est

conduit à penser que le phénomène de dépolarisation comporte un effet de propagation.

On arrive à cette même conclusion en faisant état d'une propriété très significative : Il avait été observé antérieurement ([3]) que la relaxation d'une couche de passage « métal poli-électrolyte » perturbée par influence électrostatique, évoluait dans le temps de telle sorte que les conséquences de cette première perturbation apparaissent indépendantes d'une deuxième perturbation éventuellement imposée avant le retour à l'équilibre, ceci quel que soit le signe de cette seconde perturbation (*fig.* 2).

Un tel comportement, excluant le simple effet d'une superposition de charges en une même région du système, il est nécessaire de faire appel

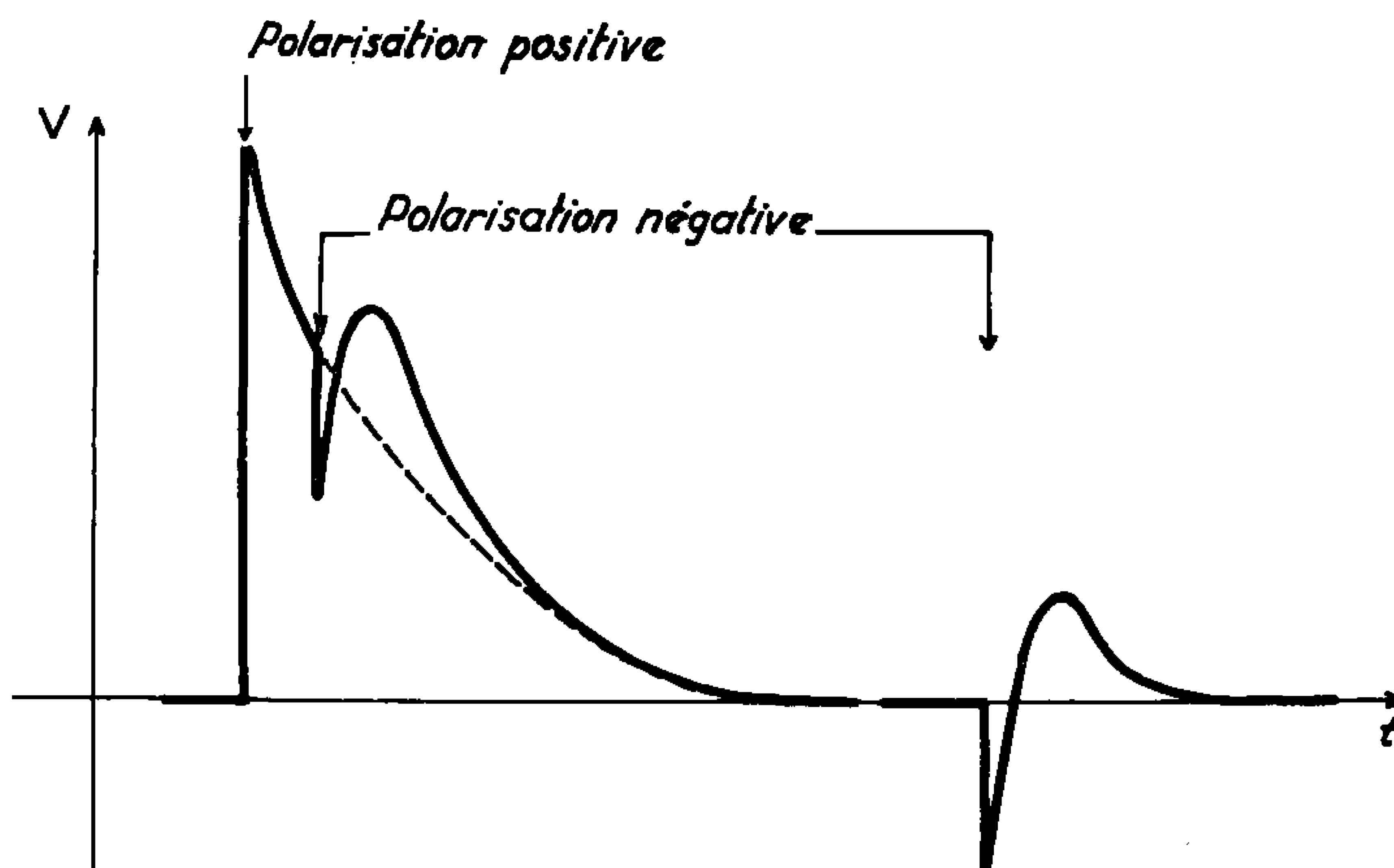


Fig. 2.

à un mécanisme impliquant la propagation d'une onde dipolaire dans l'électrolyte à partir de la frontière métal-solution où se manifestent les premiers effets de la polarisation.

Une discussion relative aux inversions de potentiel qu'on observe dans le cas de perturbations négatives, conduit à envisager séparément les deux parties inversement chargées de ladite onde, en considérant qu'elles se déplacent avec des vitesses inégales. Elles constitueraient ainsi une couche dipolaire mobile s'évanouissant progressivement tout en se propageant. L'inversion du potentiel s'expliquerait alors simplement : elle correspondrait au cas où l'une des deux ondes rattrape et dépasse l'autre, ce qui ne peut se produire que dans un seul cas de polarisation initiale correspondant au second cas de figure observé expérimentalement (*fig.* 1, II).

En conclusion, il semble bien établi que la relaxation lente et continue d'une zone de contact « métal poli-électrolyte » a pour siège la zone diffuse et met en jeu des mouvements d'ions. Une hypothèse est, en outre,

avancée pour en analyser le mécanisme : celui-ci impliquerait la propagation d'une onde dipolaire lente assez apparentée à la propagation de dislocation dans un système de charges ioniques doté de certains caractères semi-conducteurs.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) F. J. TABOURY, *Ann. Phys.*, 15-16, 1941, p. 306 à 394.
(2) A. N. FRUMKIN, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 785.
(3) F. J. TABOURY, *Ann. Phys.*, 15-16, 1941, p. 367, *fig.* 14.

(*Laboratoire de Chimie V, Nouvelle Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre les microdéformations et la génération des dislocations dans le fer et l'acier doux* [1]. Note (*) de MM. **Jacques Gouzou** et **Jean-Marie Dorlot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un essai de traction dans lequel la tension croît linéairement présente deux zones de microdéformations. Dans la première de ces zones, les microdéformations croissent suivant une loi linéaire, et dans la deuxième suivant une loi parabolique. Les microdéformations observées dans cette deuxième zone peuvent s'expliquer par l'entrée en action progressive d'un processus générateur de dislocations agissant aux joints des grains.

Il est bien établi qu'un essai de traction sur fer ou sur acier doux montre des déformations plastiques très petites, dites microdéformations, avant la limite élastique supérieure. La figure montre les microdéformations observées sur un acier doux, dans un essai de traction où la tension croît linéairement. La déformation reste purement élastique jusqu'au point A. Les premières microdéformations s'observent à partir de ce point et croissent suivant une loi linéaire jusqu'en B. Cette première zone de microdéformations s'explique par de petits mouvements des dislocations existantes [2].

La loi des microdéformations devient parabolique au-delà de B. La tension σ_0 correspondant au point B est pratiquement indépendante des dimensions du grain, et pour une même tension appliquée σ, la microdéformation observée ε est proportionnelle au cube du diamètre du grain d [3] :

$$\varepsilon = K(\sigma - \sigma_0)^2 d^3, \qquad (1)$$

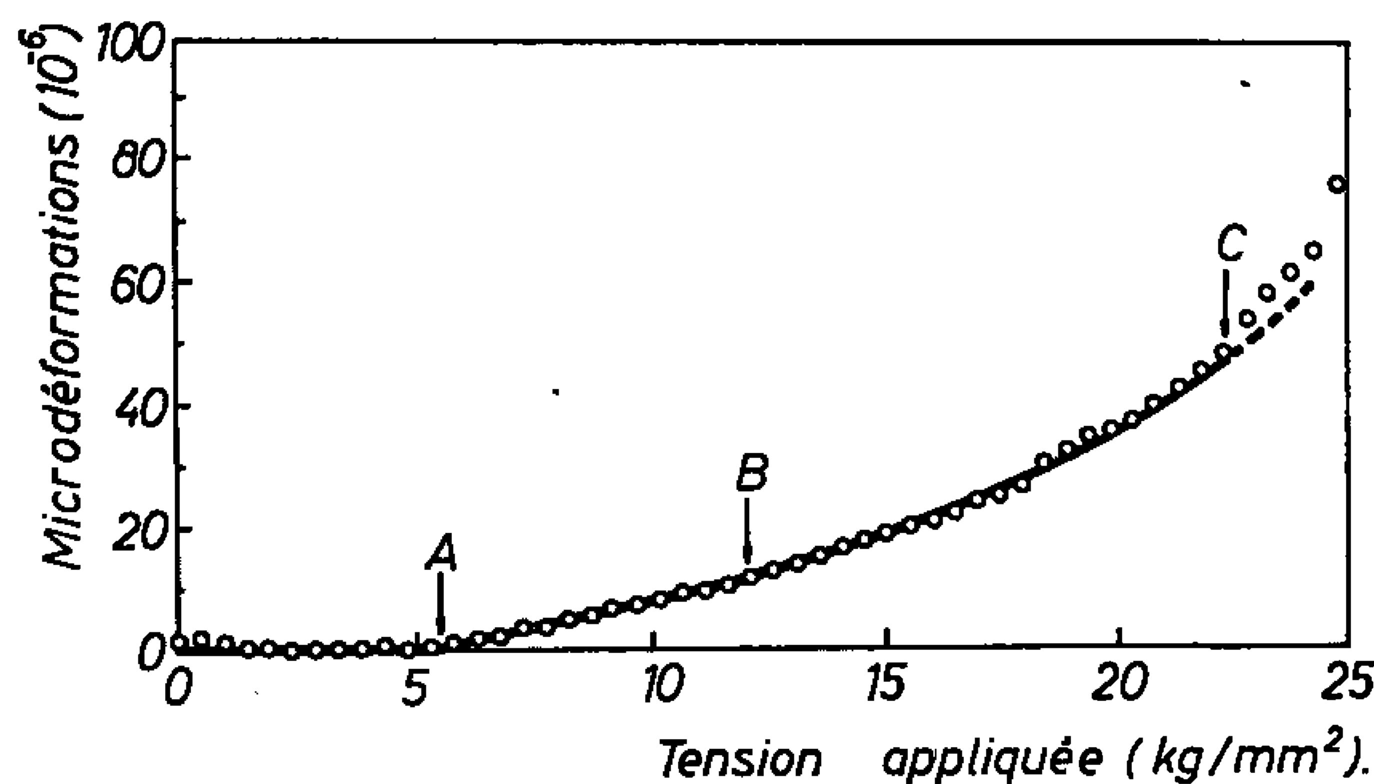
K désignant une constante appropriée. Des observations micrographiques en piqûres de corrosion, par Suits et Chalmers [4], suggèrent que les microdéformations de la zone parabolique sont liées à l'entrée en action progressive d'un mécanisme générateur de dislocations. Brown et Lukens [3] ont étudié la possibilité de les expliquer par l'activité de sources de Frank-Read dans un certain nombre de grains, et l'arrêt de ces sources par la formation d'empilements de dislocations. Nous essayons ici de les expliquer par la formation des dislocations aux joints des grains, suivant le mécanisme proposé par l'un de nous [5].

Dans un essai de traction sur un polycristal d'acier doux, milieu dont les propriétés mécaniques ne sont pas les mêmes à l'intérieur des grains et dans les joints, l'état de contraintes ne peut être le même à l'intérieur d'un grain et dans un joint. Nous admettons que, pour une certaine tempé-

rature et une certaine vitesse de déformation, non précisées, la contrainte tangentielle ne peut dépasser une certaine valeur τ_0 à l'intérieur d'un grain, et une valeur τ_1 dans un joint agissant comme source de dislocations; τ_0 est fonction des obstacles que les dislocations peuvent rencontrer à l'intérieur des grains et τ_1 est fonction de la densité en atomes interstitiels dans le joint. En se basant sur ([6]), on peut admettre :

$$\tau_1 = k_1 d^{\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

k_1 désignant une constante appropriée. Nous découpons, dans une éprouvette de traction, une section suivant un plan correspondant à la contrainte tangentielle maximale, et nous isolons une surface unitaire dans cette



Courbe de microdéformation obtenue dans un essai de traction à tension croissant linéairement, dans le cas d'un acier doux sollicité à la température ambiante, pour une vitesse de mise sous tension de 0,5 kg/mm²/mn.

section. Cette surface unitaire comprend une certaine longueur l_0 de joints de grains ($l_0 = 2{,}15/d$), mais une partie seulement de ces joints, l_1, agit comme sources de dislocations. En admettant que la contrainte tangentielle a la valeur τ_1 dans une certaine zone d'épaisseur λ autour des joints agissant comme sources, on a

$$\frac{\sigma}{2} = \tau_0 (1 - l_1 \lambda) + \tau_1 l_1 \lambda. \tag{3}$$

La longueur l_1 augmente donc avec la tension appliquée. En notant que τ_0 est petit par rapport à τ_1, il vient

$$l_1 = \frac{\sigma - 2\tau_0}{2 k_1 \lambda d^{\frac{1}{2}}}. \tag{4}$$

La microdéformation se calcule par la relation générale

$$\varepsilon = \frac{1}{2} b L u, \tag{5}$$

où b est le vecteur de Burgers, L la longueur totale des dislocations émises par les différentes sources en action dans une unité de volume du polycristal, et u la distance moyenne parcourue par chacune de ces dislocations. Pour calculer L, nous tenons compte :

— du nombre de sources actives dans une unité de volume du polycristal, lequel est proportionnel à l_1 ;

— du nombre de dislocations émises par chaque source, lequel est proportionnel à la fois :

— à la fraction de longueur de joints agissant comme source (l_1/l_0),

— au diamètre du grain.

Dans ces conditions, si k_2 désigne une constante appropriée :

(6) $$L = k_2 (\sigma - 2\tau_0)^2 d^2.$$

Sur la base des résultats acquis en (6), on peut admettre que la distance moyenne parcourue par les dislocations est proportionnelle au diamètre du grain :

(7) $$u = k_3 d.$$

En introduisant (6) et (7) dans la relation (5), on obtient

(8) $$\varepsilon = K (\sigma - 2\tau_0)^2 d^3.$$

Cette dernière relation correspond à la relation (1), si $\sigma_0 = 2\tau_0$. Nous pouvons donc conclure que les microdéformations de la zone parabolique sont expliquées de manière satisfaisante par l'hypothèse de la formation des dislocations aux joints des grains.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.

(2) J. Gouzou, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 567.
(3) N. Brown et K. F. Lukens, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 106.
(4) J. C. Suits et B. Chalmers, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 854.
(5) J. Gouzou, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3402.
(6) J. Gouzou, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 785.

(Centre National de Recherches métallurgiques, Abbaye du Val-Benoît, Liège, Belgique.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Examen de sous-structures de polygonisation par une méthode de micrographie par rayons X.* Note (*) de Mme ALICE LE LANN et M. PIERRE LESBATS, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure polygonisée de monocristaux a été étudiée par une méthode de micrographie par rayons X qui permet de mesurer à la fois les dimensions de sous-grains et leurs désorientations. Nous l'avons appliquée en particulier au cas de monocristaux d'aluminium de zone fondue.

Nous nous sommes proposé de compléter par l'emploi d'une technique de micrographie par rayons X, les nombreux résultats obtenus au laboratoire de Vitry sur les sous-structures de polygonisation. En effet, si la micrographie optique et la microscopie électronique ont déjà donné de multiples renseignements dans ce domaine, elles se sont révélées inadaptées dans certains cas. Les méthodes d'attaque micrographique, dont la sensibilité peut être liée à la présence d'impuretés dans le métal, nécessitent un traitement thermique précis préalable à la mise en évidence des sous-joints; en outre elles ne permettent pas de mesurer les désorientations entre les sous-grains. D'autre part, la microscopie électronique présente l'inconvénient d'exiger un amincissement qui peut modifier fortement la configuration des sous-joints : lorsque le réseau de dislocations est peu dense, l'examen des lames minces ne donne qu'une idée imparfaite de la sous-structure. Enfin, la zone examinée est très réduite et les dimensions des sous-grains nous ont paru convenir davantage à une observation par rayons X.

Bien que la plupart des micrographies par rayons X soient actuellement réalisées en transmission par la méthode de Lang, nous avons choisi d'utiliser une technique en réflexion du type Berg-Barett, mieux adaptée à l'étude de structures complexes et éventuellement désorientées; en effet, les images ainsi obtenues sont plus simples car on évite la superposition des contours des sous-grains situés à différentes profondeurs dans l'échantillon. Afin de diminuer encore l'épaisseur du métal qui participe à la formation de l'image, l'angle du faisceau incident avec la surface de l'échantillon est extrêmement faible, de l'ordre de 3 à 5° (1); la profondeur de pénétration est alors inférieure à 10 μm.

L'emploi d'un générateur de rayons X à microfoyer permet d'utiliser au maximum les possibilités de ce montage; la divergence du faisceau est de quelques secondes d'arc dans le plan horizontal et de 1′ dans le plan vertical; les plus faibles désorientations mises en évidence sont de l'ordre de 1′. Afin d'obtenir une image aussi nette que possible, le film est placé perpendiculairement au faisceau réfléchi, à quelques millimètres de l'échantillon; à cette distance, il n'y a aucun grossissement sensible de l'image et l'on doit donc utiliser des émulsions à grains fins

en vue d'un agrandissement ultérieur. Les micrographies que nous présentons sont réalisées avec la radiation K_α du cuivre; le plan réflecteur choisi est placé en position de réflexion de Bragg par rotation de l'échantillon dans son plan. Cependant, les conditions de réflexion n'étant pas remplies pour tous les sous-grains, il ne se forme qu'une image partielle de la sous-structure : nous l'appellerons « image en pose fixe ». Par contre, l'oscillation simultanée de l'échantillon et du film autour d'un axe vertical, perpendiculaire au plan d'incidence, permet d'amener successivement toutes les zones du monocristal en position de réflexion ([2]) : on réalise ainsi une « image en oscillation » qui constitue une micrographie complète de l'échantillon.

Sur ces micrographies, les sous-joints apparaissent comme des liserés noirs ou blancs. L'étude des conditions de réflexion montre que les sous-joints correspondant à une désorientation autour d'un axe horizontal, sont



Fig. 1. — Schéma du montage : S, source de rayons X; P, plaque photographique. Le rayon incident SO est horizontal. L'échantillon est vertical; les plans réflecteurs sont représentés en R.

visibles sur les images en pose fixe et sur les images en oscillations, tandis que les sous-joints séparant deux sous-grains désorientés autour d'un axe vertical, n'apparaissent que sur les images en oscillation. La largeur du liséré peut être reliée à la valeur de la désorientation, le sens de cette désorientation étant donné par le contraste noir ou blanc du sous-joint ([3]). Cependant, il faut souligner que cette méthode ne donne de renseignements que sur la composante de flexion de la rotation entre les sous-grains. On montre que les conditions optimales pour la visibilité des sous-joints sont remplies lorsque l'angle du rayon réfléchi avec la surface de l'échantillon est voisin de 90° ([4]).

Nous avons tout d'abord appliqué la technique que nous venons de décrire à un monocristal polygonisé d'aluminium présentant une concentration en impuretés de 50.10^{-6}, métal pour lequel l'attaque micrographique des sous-joints est possible. La micrographie par rayons X permet de retrouver une disposition des sous-joints parallèles aux bandes de déformation, analogue à celle qui est révélée par la micrographie optique ([5]).

Dans le cas de l'aluminium de très haute pureté, purifié par zone fondue par exemple, aucun réactif d'attaque ne révèle les sous-joints ([6]); l'emploi de la micrographie par rayons X est alors particulièrement intéressant.

Ainsi la figure 2 représente la structure polygonisée d'un monocristal d'aluminium de zone fondue, allongé de 2 % puis recuit 16 h à 600°C. Les larges traits noirs et blancs correspondent à des sous-joints dont la désorientation est de l'ordre de 20 mn. Leur direction est celle des bandes de déformation ([7]) et leur espacement moyen est de 300 μm. On remarque en outre un réseau à petites mailles de 30 μm de diamètre en moyenne, constitué par des sous-joints de très faible désorientation qui doivent être vus par un effet de distorsion du réseau ([8]). La comparaison de cette micrographie réalisée en oscillation avec une « image en pose fixe » (*fig.* 3), permet d'obtenir des renseignements supplémentaires sur la nature des sous-joints. On remarque que les sous-joints horizontaux présentent sensiblement la même largeur sur les deux types d'images : ils seraient donc désorientés autour d'un axe horizontal; de plus, il s'agit de sous-joints de flexion pure puisque leur direction est également horizontale. Par contre, les sous-joints blancs de l'image en oscillation ont une très faible largeur sur l'image en pose fixe correspondante : ils sont désorientés autour d'un axe vertical; ces sous-joints ne peuvent être de flexion pure puisqu'ils se présentent sensiblement horizontaux sur la micrographie. Cet exemple montre que les micrographies par rayons X sont susceptibles de fournir des informations précises sur la déformation du réseau résultant du traitement de polygonisation.

La figure 4 est le résultat d'une seconde application de la méthode proposée dans un domaine où la micrographie classique présente également quelques difficultés : il s'agit de l'étude de la structure polygonisée de monocristaux d'aluminium après cyclage thermique. Le stade final de ce traitement est constitué par une sous-structure dont la désorientation n'évolue pratiquement plus ([9]). La micrographie par rayons X de la figure 4 réalisée après une centaine de cycles montre la grande dimension des sous-grains (3 mm) ainsi que la configuration équilibrée des nœuds de sous-joints, rendant bien compte de la faible possibilité d'évolution ultérieure de cette sous-structure.

En conclusion, nous proposons une technique de micrographie par rayons X adaptée à l'étude de la structure de monocristaux. Elle nous a

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 2. — Monocristal polygonisé d'aluminium de zone fondue : micrographie réalisée en oscillation. Réflexion (311). (G × 30.)

Fig. 3. — Monocristal polygonisé d'aluminium de zone fondue : micrographie réalisée en pose fixe sur la même plage que la figure 2. Réflexion (311). (G × 30.)

Fig. 4. — Monocristal polygonisé d'aluminium de zone fondue ayant subi 113 cycles entre 20 et 600°C. Réflexion (311). (G × 30.)

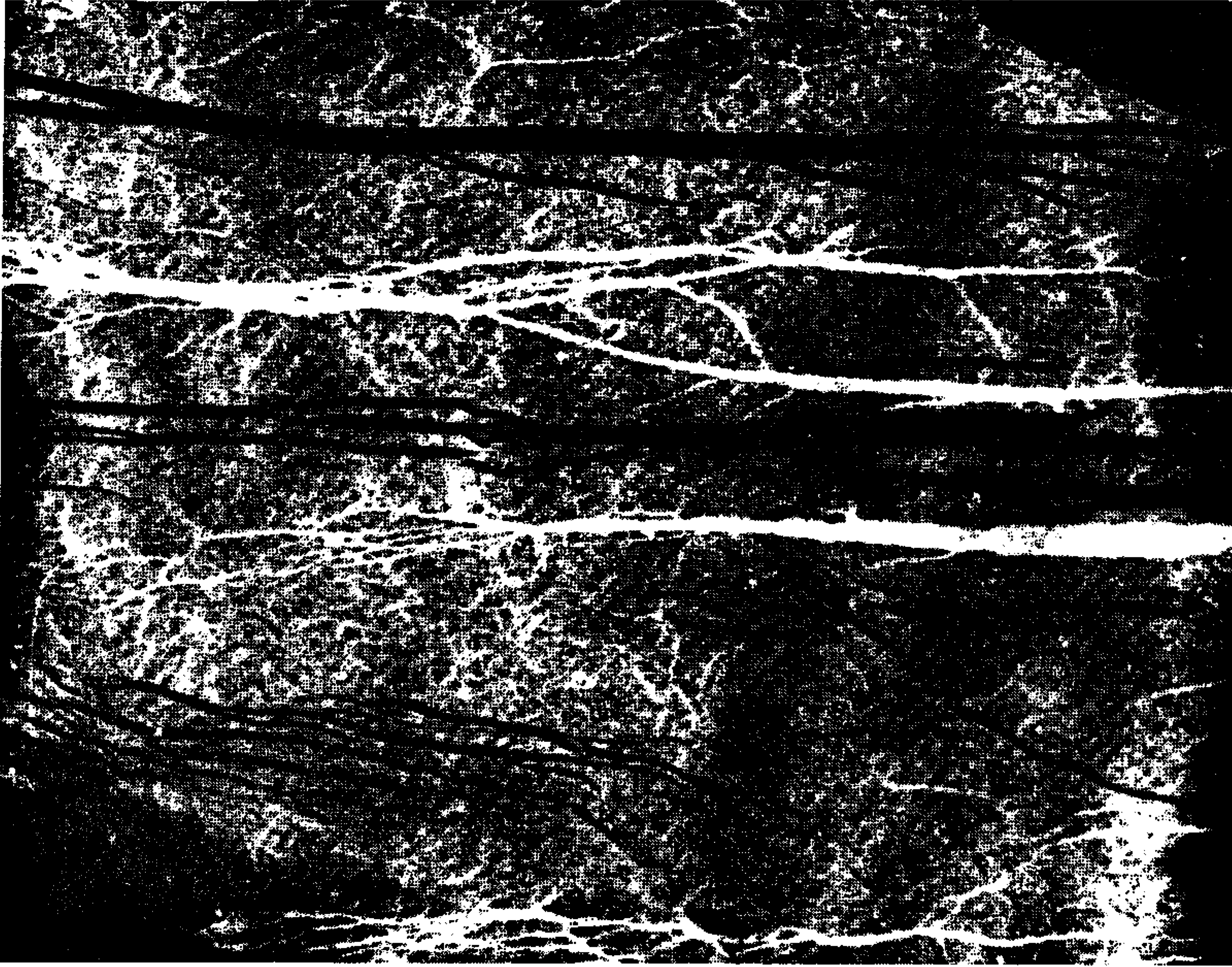


Fig. 2.



Fig. 3.

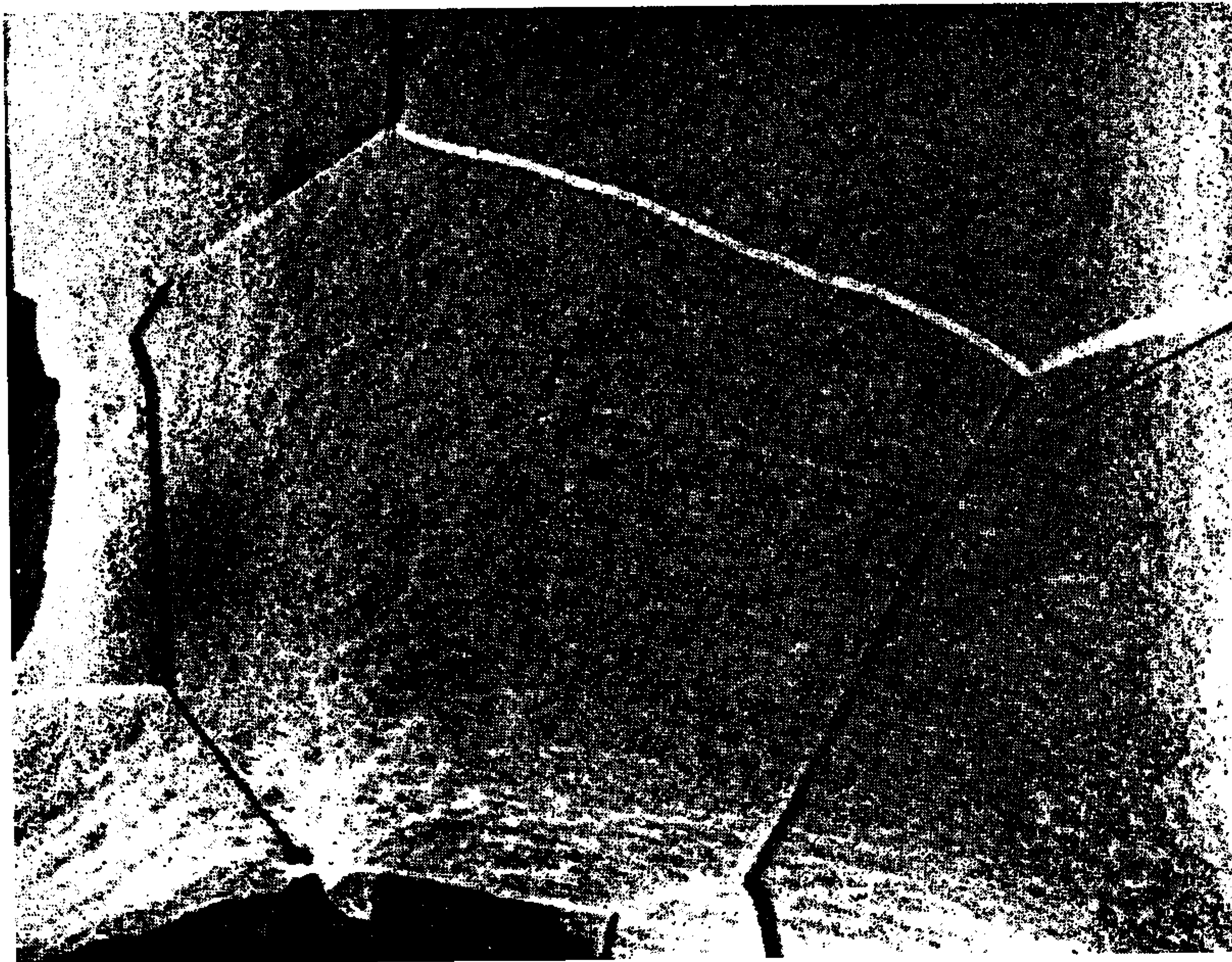


Fig. 4.

permis de mettre en évidence des sous-joints de polygonisation que l'attaque micrographique n'aurait pas révélés. Dans tous les cas, cette méthode fournit en outre des renseignements sur la nature et la valeur des désorientations entre sous-grains. Enfin, n'étant liée à la réalisation préalable d'aucun traitement thermique précis, elle permettra d'étudier les sous-structures de polygonisation formées à une température quelconque.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) J. B. NEWKIRK, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 483.

(2) Y. NAKAYAMA, S. WEISSMANN et T. IMURA, *Direct Observations of Imperfections in Crystals*, Interscience Publishers, Saint-Louis, 1961, p. 573.

(3) Les micrographies présentées possèdent le contraste inverse du film de rayons X.

(4) A. LE LANN et P. LESBATS, *Rev. Métal.* (à paraître).

(5) J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1174; R. DAUMAS et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1511.

(6) J. MONTUELLE, *Thèse*, Paris, 1958; *Publications du Ministère de l'Air*, 1961.

(7) R. W. CAHN, *J. Inst. Met.*, 79, 1951, p. 129.

(8) Comme dans le cas de dislocations isolées, les sous-joints de désorientation inférieure à la minute d'arc pourraient conduire à un renforcement d'intensité dû à la distorsion locale du réseau.

(9) P. LESBATS et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4154; P. LESBATS, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 77.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nouvelle étude par spectrographie infrarouge du polymère du sous-sulfure de carbone* C_3S_2. Note (*) de M. ALPHA O. DIALLO, présentée par M. Georges Champetier.

$(C_3S_2)_n$ isolé à partir du monomère en phase liquide a été étudié par spectrographie infrarouge entre 5 000 et 700 cm^{-1}. L'analyse du spectre du liquide en cours de polymérisation a montré que toutes les bandes de C_3S_2 disparaissaient. L'attribution des fréquences de vibrations des groupements C=C, C=S et C—S a été réexaminée et discutée.

Dans une Note précédente [1] nous avons donné les résultats d'une étude relative à une variété de polymère de sous-sulfure de carbone. A la lumière de nouvelles expériences, nous avons constaté que C_3S_2 est plus instable qu'il ne nous avait semblé auparavant. Il apparaît que la polymérisation thermique ou par l'action de l'air, outre une décomposition importante qu'elles entraînent, introduisent des impuretés difficilement éliminables, comme dans le cas de certains composés organiques purifiés par distillation sous vide [2]. En conséquence, les spectres obtenus à partir d'échantillons isolés par ces méthodes de préparation ne peuvent pas être attribués entièrement à $(C_3S_2)_n$.

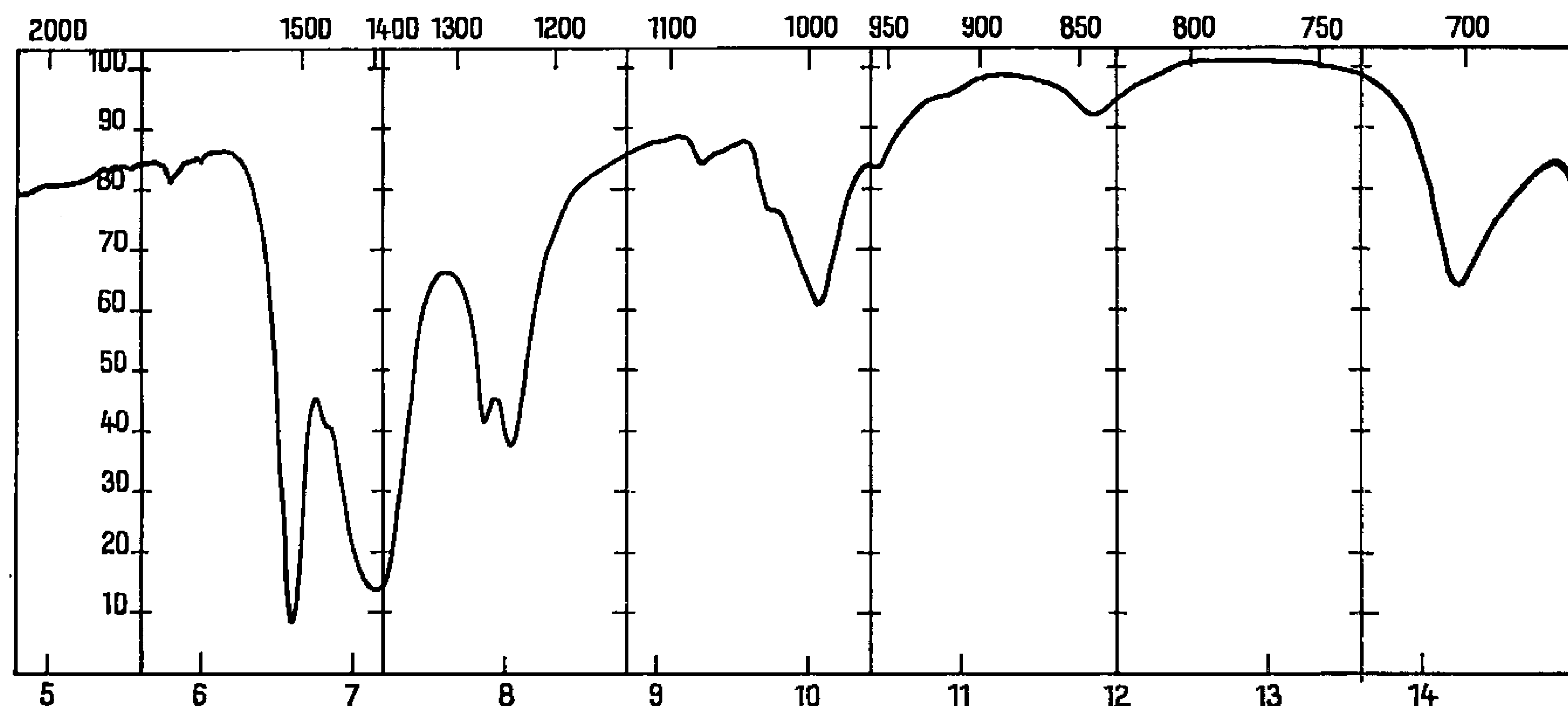
Nous analysons dans la présente Note le spectre d'absorption infrarouge du polymère formé à partir de C_3S_2 liquide, à la température ordinaire, par simple conservation à l'abri de l'humidité atmosphérique. Cette variété qui ne semble pas avoir été décrite antérieurement, tout au moins à notre connaissance, est stable contrairement aux formes précédentes, et son degré de pureté a été soigneusement contrôlé en suivant les modifications des bandes du monomère aux différents stades de la purification. La fin de la polymérisation est indiquée par la disparition de toutes les bandes attribuées précédemment à C_3S_2 [3].

La figure ci-après indique la région spectrale et la forme des bandes observées. L'intensité relative de la bande à 1515 cm^{-1} baisse modérément après ouverture de la cuve (lorsque l'expérience est réalisée dans une cuve à liquide) et par pompage prolongé ou par confection de pastilles. Ceci indique que CS_2 ou C_3S_2 qui absorbent également dans cette région ont probablement diffusé dans le polymère, mais qu'ils sont éliminés par pompage ou par léger chauffage.

Bandes à 1515 *et* 1400 cm^{-1}. — Ces bandes, par analogie avec celles du polymère du sous-oxyde de carbone $(C_3O_2)_x$ à 1515 et 1390 cm^{-1} décrites par ailleurs, sont attribuées à des fréquences de vibrations C=C [4].

Région de 1300-700 cm^{-1}. — Les bandes à 1275-1245 cm^{-1} peuvent être associées à des vibrations C=S dans un groupement $\begin{matrix}C\diagdown\\ \quad\ \ C=S\\ C\diagup\end{matrix}$, en

l'absence de conjugaison. On remarquera qu'elles occupent la même région spectrale que celle où apparaît la vibration de déformation C—O—H. Mais le mode d'obtention du polymère ainsi que l'absence d'absorption à 3 600 et 3 200 cm^{-1} (O—H) et vers 1 100 cm^{-1} (C—O) ne permettent aucune confusion ([5]).



La référence aux tables de corrélations des fréquences de vibrations de dérivés thiocarbonyles montre que les bandes situées vers 1000 cm^{-1} sont liées à des vibrations de la liaison C=S dans un groupement C(=S)S [([5]), ([6])].

Enfin, les bandes à 845 et 703 cm^{-1} proviennent des vibrations C—S, car la conjugaison avec les liaisons C=S augmente probablement la constante de force et accroît la fréquence correspondante située normalement entre 700 et 600 cm^{-1} ([5]).

(*) Séance du 24 octobre 1966.

([1]) A. O. Diallo et J. H. Dixmier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 375.

([2]) L. C. Thomas, *Chemistry Research Division Porton Down*, Salisbury, Wilts (Communication privée).

([3]) A. O. Diallo, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5386.

([4]) A. O. Diallo, *J. Chim. Phys.*, 60, 1964, p. 1409.

([5]) Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, and Methuen Co Ldt., 1958.

([6]) Bellamy et Rogash, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2218.

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie-physique*, Bâtiment 350, *Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Essonne.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la contribution des paires électroniques libres à la réfraction d'un édifice moléculaire.* Note (*) de MM. Fernand Gallais, Correspondant de l'Académie, et Jean-François Labarre.

En comparant le comportement d'un élément des groupes II, III et IV et celui d'un élément des groupes ultérieurs de la classification périodique lorsqu'ils sont unis à un atome de carbone, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de l'influence qu'exercent, sur certaines propriétés de ces liaisons, les doublets électroniques libres qui différencient les seconds des premiers. Cette méthode est appliquée à la réfraction de liaison [après l'avoir été à la rotation magnétique de liaison ([5])] : compte tenu des hypothèses faites pour extrapoler à droite du groupe IV ce qui s'observe à sa gauche, les auteurs proposent des valeurs de la réfraction des doublets électroniques libres sensiblement différentes de celles qui ont été récemment calculées ([3]) à l'aide d'un mode d'extrapolation qui est discuté.

Dans l'étude des propriétés additives de la matière telles que susceptibilité diamagnétique, réfraction et rotation magnétique (effet Faraday), l'emploi de modules de liaison s'est progressivement substitué à celui des modules atomiques. Si favorable que soit cette évolution, elle présente un risque qui n'a pas toujours été clairement perçu parce que les systématiques correspondantes ont d'abord été appliquées aux composés organiques; dans ces composés en effet, où le carbone engage constamment tous ses électrons de valence dans des liaisons σ ou π, on est assuré lors du découpage d'une molécule en liaisons de ne négliger aucun de ces électrons; mais il n'en est pas de même dans la chimie des autres éléments dont la coordinence est normalement variable et qui conservent dans de nombreux dérivés des paires d'électrons non engagés dans des liaisons. Or ces « paires libres » peuvent être très actives du point de vue de la propriété envisagée, comme Baudet, Guy et Tillieu l'ont établi théoriquement dans le cas du diamagnétisme ([1]). Il est donc essentiel de ne pas négliger l'effet qui leur est dû et de le faire entrer correctement en ligne de compte au moment où l'on formule un module de liaison ([2]); il serait en outre particulièrement intéressant de pouvoir évaluer cet effet afin d'atteindre à la connaissance de modules de liaison « *vrais* ».

Dans le domaine de la réfraction, Aroney, Le Fèvre et Saxby ([3]) viennent de proposer pour ces modules électroniques des valeurs déduites d'une étude, faite par Gillis ([4]), de l'évolution de la réfraction de la liaison (C—E) du carbone avec un élément E en fonction de la position que ce dernier occupe dans la classification périodique.

Le principe de cette estimation consiste à déduire des réfractions observées pour les groupes précédant le groupe IV les modules qu'on devrait trouver pour les groupes ultérieurs si la réfraction des doublets libres, qui distinguent les éléments V, VI et VII des éléments II et III, n'intervenait pas. La différence entre les valeurs ainsi prévues et celles qui se manifestent en réalité doit alors représenter la contribution des doublets libres.

Ayant étudié de notre côté la rotation magnétique de la liaison (C—E) et de quelques liaisons (E—E) pour tenter de distinguer l'influence des différents facteurs de la rotation de liaison ([5]), nous croyons devoir signaler que les valeurs de réfraction électronique proposées par Aroney, Le Fèvre et Saxby nous paraissent beaucoup trop élevées. Indiquons brièvement pourquoi.

A gauche du groupe IV, la réfraction (et la rotation) de la liaison (C—E) diminuent dans une même période d'une manière si rapide que, parmi les facteurs auxquels on peut songer, seul le changement de nature de l'orbitale atomique engagée dans la liaison par l'atome E semble susceptible d'expliquer ce phénomène. En d'autres termes, la réfraction (et la rotation) de la liaison (C—E) diminueraient en même temps que la proportion de caractère *s* de cette orbitale. Partant de cette idée, exprimée par Gillis (*loc. cit.*), Aroney, Le Fèvre et Saxby admettent que la relation entre ces deux grandeurs est linéaire et prolongent à droite du groupe IV les segments de droite observés à gauche de celui-ci, ce qui équivaut à admettre que, du groupe IV au groupe VII, le caractère *s* continue à diminuer régulièrement en passant de 25 % (sp^3) à 0 % (*p*). Or, il semble qu'on s'accorde plutôt actuellement à considérer que les atomes V, VI et même VII, lorsqu'ils exercent leur covalence de groupe, soient tous dans un état d'hybridation plus ou moins proche de sp^3; dans ces conditions, la réfraction de la liaison (C—E) devrait, dans chaque période, rester à peu près constante au-delà du groupe IV si d'autres facteurs que l'hybridation n'intervenaient pas.

Dans cette hypothèse, partant de valeurs « théoriques » plus élevées que celles d'Aroney et coll., nous sommes naturellement amenés à attribuer aux doublets libres une réfraction $R(D_E)$ plus faible que ces auteurs. La différence, comme on peut le constater en examinant le tableau I, est sensible.

TABLEAU I.

Réfraction (en millilitres, pour $\lambda = 0{,}5890\ \mu$)
attribuable à un doublet électronique libre d'un atome des groupes V, VI et VII.

Réfraction d'un doublet.		Groupe. V.	VI.	VII.
Élément E.		N.	O.	F.
$R(D_E)$.	Cette Note	0,82	0,16	0,05
	D'après ([3])	2,53	1,26	0,50
Élément E.		P.	S.	Cl.
$R(D_E)$.	Cette Note	3,48	2,14	1,35
	D'après ([3])	5,40	3,79	2,02
Élément E.		As.	Se.	Br.
$R(D_E)$.	Cette Note	4,86	3,10	2,16
	D'après ([3])	8,35	5,57	3,04
Élément E.		Sb.	Te.	I.
$R(D_E)$.	Cette Note	3,69	3,73	3,48
	D'après ([3])	9,87	7,08	4,55

Il faut cependant ajouter que nos valeurs sont probablement un peu trop faibles parce qu'il n'est pas tenu compte, dans l'estimation des réfractions « vraies », de l'influence du caractère ionique partiel important que présentent les liaisons envisagées. Cela est sans doute particulièrement notable dans le cas de l'oxygène et dans celui du fluor.

Ceci mis à part, la contribution des doublets libres à la réfraction d'une liaison (C—E) paraît pouvoir représenter de toute manière plus de la moitié de celle-ci. Il ne faut cependant pas perdre de vue que ces résultats ont encore un caractère plutôt qualitatif.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) *Cf.* en particulier : J. Baudet, J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1756 et 2920; J. Baudet, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 228.

(2) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70 et 1963, p. 1935.

(3) M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre et J. D. Saxby, *Austral. J. Chem.*, 18, 1965, p. 253.

(4) R. G. Gillis, Defence Standards Lab. (Australie), Note technique n° 51, juillet 1959.

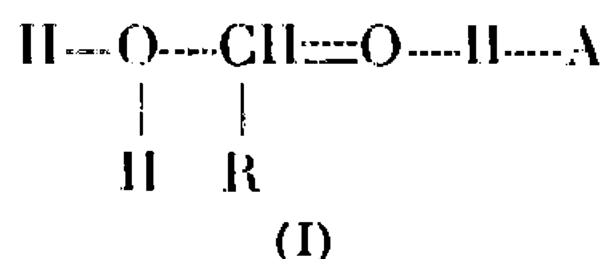
(5) F. Gallais, J.-F. Labarre et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

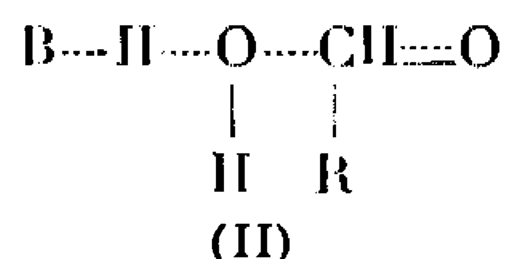
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur le mécanisme d'hydratation de l'acétaldéhyde catalysée par les acides.* Note de M. **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition de $CH_3CH(OH)OCH_3$ en solution aqueuse, mesurée par la vitesse de réaction de CH_3CHO libéré avec NH_2OH, se conforme avec une précision de 3 % à une réaction du premier ordre. La formation parallèle de $CH_3CH(OH)_2$ qui perturberait le cours de la réaction, est donc très faible. Sur la base du schéma faisant intervenir l'intermédiaire $CH_3CH=O^+H$, on calcule que la vitesse de protonation de l'aldéhyde n'est pas une étape limitant la vitesse dans l'hydratation de l'acétaldéhyde.

Les nombreuses études [(1) à (5)] faites sur l'hydratation de CH_3CHO en $CH_3CH(OH)_2$, ainsi que sur la réaction inverse, montrent que la réaction, du premier ordre en aldéhyde ou en hydrate, est catalysée par les acides et les bases tandis que la réaction « spontanée » est très lente. Pour la catalyse acide, on trouve par la relation de Bronsted $\alpha = 0{,}54$. Comme dans le cas d'autres réactions du groupe aldéhyde (6), plusieurs chemins peuvent être envisagés. Bell et Higginson (1) ont proposé pour la catalyse acide une réaction en un seul stade (I) entre H_2O, RCHO et l'acide AH qui polarise la liaison C=O, la perte de proton par l'ion positif $RCH(OH)OH_2^+$ produit dans cette étape devant être très rapide. La catalyse basique s'expliquerait par un schéma symétrique (II) :



(I)



(II)

D'autres auteurs, estimant peu probable une telle rencontre trimoléculaire, ont proposé une réaction décomposée en plusieurs stades : en milieu acide, il se formerait d'abord l'ion $RCH=O^+H$ qui, plus électrophile que RCHO, fixerait plus aisément H_2O pour donner l'ion $RCH(OH)OH_2^+$, transformé très rapidement en hydrate. Ce schéma général admet plusieurs variantes. On peut supposer tout d'abord la formation rapide de $RCH=O^+H$; on aurait donc un prééquilibre $RCHO + H^+ \rightleftharpoons RCH=O^+H$ précédant la réaction lente d'hydratation; pour expliquer la cinétique observée, il devient nécessaire d'admettre la catalyse par les bases de la fixation d'H_2O sur $RCH=O^+H$, ce qui ramène à une réaction trimoléculaire.

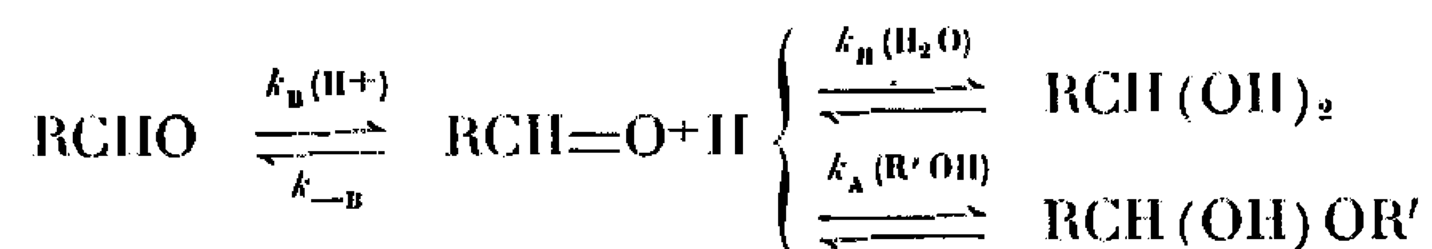
On peut également supposer que c'est la vitesse de formation de l'ion $RCH=O^+H$ qui impose sa vitesse à l'ensemble. Cette hypothèse paraît plausible, étant donné ce qu'on sait des vitesses de protonation des bases faibles (7). Ahrens et Strehlow (5) admettent pour l'acétaldéhyde un pK de — 8,0. On calcule alors que, si la vitesse de décomposition de $RCH=O^+H$ est contrôlée par la diffusion, sa constante de vitesse sera $\leq 10^{11}\ s^{-1}$; la constante de vitesse de formation de $RCH=O^+H$ sera donc au

plus $10^{11}.10^{-8} = 10^{3} M^{-1}.s^{-1}$, ce qui est bien de l'ordre de grandeur de la vitesse observée pour la catalyse de l'hydratation de l'acétaldéhyde par les ions H^+.

Cependant, pour expliquer par ce schéma la catalyse par les autres acides, il est nécessaire d'admettre que la protonation de l'acétaldéhyde peut également s'effectuer par réaction directe avec les acides AH. Gibert [8] rend compte ainsi par un seul mécanisme non seulement de la catalyse acide, mais également de la catalyse basique. Les résultats expérimentaux recueillis par Bell ne sont pas en gros désaccord avec cette hypothèse.

Au cours d'une étude sur les équilibres et les vitesses de décomposition des hémiacétals RCH (OH) OR′ par une méthode de captation de l'aldéhyde libéré [9], nous avons constaté que la vitesse de décomposition en solution aqueuse de ces hémiacétals est de 3 à 5 fois plus lente, toutes choses égales d'ailleurs, que celle des hydrates correspondants. Si le mécanisme de réaction de l'eau et des alcools sur les aldéhydes est le même, ce qui paraît probable en raison de leur structure voisine et de leur caractère nucléophile analogue, on en déduit qu'au moins dans le cas des hémiacétals, la formation et la décomposition de $RCH{=}O^+H$ ne constituent pas le stade lent de la réaction. L'étude attentive de la cinétique de ces réactions de décomposition permet de montrer qu'il en est de même pour l'hydrate correspondant.

En effet, dans l'hypothèse du passage par l'intermédiaire $RCH{=}O^+H$, on peut représenter par le schéma suivant la formation et la décomposition de l'hydrate et de l'hémiacétal catalysées par H^+ :



Les réactions de protonation et de déprotonation de l'hydrate et de l'hémiacétal ont été supposées rapides, ce qui d'ailleurs ne change pas le raisonnement, ni les résultats, mais complique les calculs.

Si l'on réalise la décomposition en solution aqueuse de l'hémiacétal RCH(OH)OR′, au cas ou k_{-B}, constante de vitesse de décomposition de $RCH{=}O^+H$ en RCHO, n'est pas beaucoup plus rapide que $k_H(H_2O)$, constante de vitesse d'hydratation de $RCH{=}O^+H$, on devrait observer la formation d'une certaine quantité d'hydrate $RCH(OH)_2$ qui, au cours de la réaction, s'accroîtrait, passerait par un maximum, puis diminuerait par suite de sa transformation en aldéhyde. Si l'on suit la vitesse d'apparition d'aldéhyde libre par captation dès sa formation, on devrait observer pour la décomposition de l'hémiacétal en solution aqueuse une loi différente du premier ordre : la vitesse serait plus lente que prévue en début de réaction par suite de la formation parallèle de l'hydrate; elle serait au contraire plus rapide en fin de réaction par suite de la décomposition de l'hydrate formé initialement. Une déviation de la loi du premier ordre indiquerait donc que k_{-B} n'est pas grand par rapport à $k_{-H}(H_2O)$.

Ces remarques qualitatives peuvent être précisées par le calcul. Sur la base du schéma précédent, la concentration de $RCH=O^{+}H$ étant supposée très petite, on obtient une équation différentielle du second ordre à coefficients constants dont la résolution donne l'expression suivante :

$$A = Q_0 + B_1 e^{-r_1 t} + B_2 e^{-r_2 t},$$

A étant la quantité d'aldéhyde formé au temps t, Q_0 la quantité d'hydrate ou d'hémiacétal présent à l'origine, r_1 et r_2 étant liés aux constantes de vitesses et pouvant être exprimés en fonction de quantités mesurables, la seule inconnue étant alors le rapport $k_{\rm H}(H_2O)/k_{-\rm H}$; B_1 et B_2 se déduisent des conditions initiales.

Pour utiliser cette formule, il faut être sûr que l'hydroxylamine qui, à pH 5,0, réagit en moins de 5 s avec l'aldéhyde libre, ne réagit pas également avec l'ion $RCHO^{+}H$ éventuellement présent. En suivant la déshydratation de $CH_3CH(OH)_2$ en solution aqueuse à 25° par la quantité de NH_2OH consommé, on trouve les coefficients catalytiques $k_{H_2O} = 0{,}0040\ s^{-1}$, $k_{\rm H} = 435 \pm 40\ M^{-1}.s^{-1}$ qui sont très voisins des chiffres obtenus par Bell par sa méthode thermique [3] (en prenant K = hydrate/aldéhyde = 0,99 ± 0,04, valeur déterminée par NH_2OH) ainsi que par R. M. N. [[4], [5]]. La concordance des vitesses observées montre donc que notre méthode de mesure ne perturbe pas le cours de la réaction.

On constate alors que la vitesse de décomposition de $CH_3CH(OH)OCH_3$ à 25° dans l'eau à 1 % de CH_3OH se conforme avec une précision de 3 % à une loi du premier ordre à des pH constants variant de 4,1 à 5,0, la réaction catalysée par les ions H^{+} représentant alors de 30 à 75 % de la réaction totale. La constante de vitesse est en effet donnée par l'expression $k = 0{,}0020 + 68\,(H^{+})$.

De même, la vitesse de décomposition de l'hydrate $CH_3CH(OH)_2$ dans l'alcool aqueux à 40 % CH_3OH en poids suit une loi du premier ordre avec une précision supérieure à 3 %. La constante de vitesse varie peu avec la teneur en alcool.

Compte tenu de l'équilibre de la réaction



$$CH_3CH(OH)_2 + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3CH(OH)OCH_3 + H_2O,$$

$$K_{\acute{e}q} = \frac{[CH_3CH(OH)OCH_3][H_2O]}{[CH_3CH(OH)_2][CH_3OH]} = 30 \pm 1,$$

par comparaison avec les courbes calculées, on déduit de ces mesures $k_{\rm H}(H_2O)/k_{-\rm H} \leq 0{,}05$.

En conclusion, les expériences décrites montrent que, si la formation d'hydrate et celle d'hémiacétal procèdent par le même mécanisme, l'hypothèse d'une hydratation (ou déshydratation) limitée par la vitesse de protonation (ou de déprotonation) de l'ion $RCH=O^{+}H$ ne concorde pas avec les faits. Dans le cas du schéma étudié, on doit donc admettre que le composé $RCH=O^{+}H$ est sensiblement en équilibre avec RCHO, ce qui,

en raison de ce qu'on sait des vitesses de protonation des bases faibles, nécessiterait pour CH_3CHO un $pK_a \geq -7$ au lieu de -8. L'explication par ce mécanisme de la catalyse acide généralisée exigerait même une valeur encore bien supérieure de pK_a. Ce travail renforce donc l'idée que la réaction se réalise plutôt par un mécanisme voisin de celui proposé par Bell et réexaminé par Eigen [10].

Partie expérimentale. — La technique de mesure employée est identique à celle déjà décrite [9], à l'exception de l'emploi comme solution basique d'un mélange NH_2OH 0,1 M-NaCl 0,1 M fraîchement préparé et comme mélange réactionnel de $NH_2OH.HCl$ 0,02 M. Le pH est contrôlé à ± 0,01 unité.

(1) R. P. BELL et W. HIGGINSON, *Proc. Royal. Soc.*, A, 197, 1949, p. 141.
(2) R. P. BELL et B. DE DARWENT, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 1.
(3) R. P. BELL, M. H. RAND et M. A. WYNNE-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 1093.
(4) P. G. EVANS, G. R. MILLER, M. M. KREEVOY, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 4325.
(5) M. L. AHRENS et H. STREHLOW, *Disc. Faraday Soc.*, 39, 1965, p. 112.
(6) W. P. JENCKS, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 2, 1964, p. 63.
(7) M. EIGEN, *Angew. Chem.*, Int. Ed., 3, 1964, p. 1.
(8) R. GIBERT, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 35.
(9) P. LE HÉNAFF, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1667.
(10) M. EIGEN, *Disc. Faraday Soc.*, 39, 1965, p. 7.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale,*
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e).

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'azelamide.* Note (*) de MM. **Michel Hospital** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

L'azélamide de formule $CONH_2-(CH_2)_7-CONH_2$ est le terme en C_9 de la série des diamides aliphatiques à chaîne normale.

Il cristallise en plaquettes monocliniques aplaties suivant le plan (001) par lente évaporation de sa solution dans un mélange d'acide formique et d'acide acétique en quantité égale.

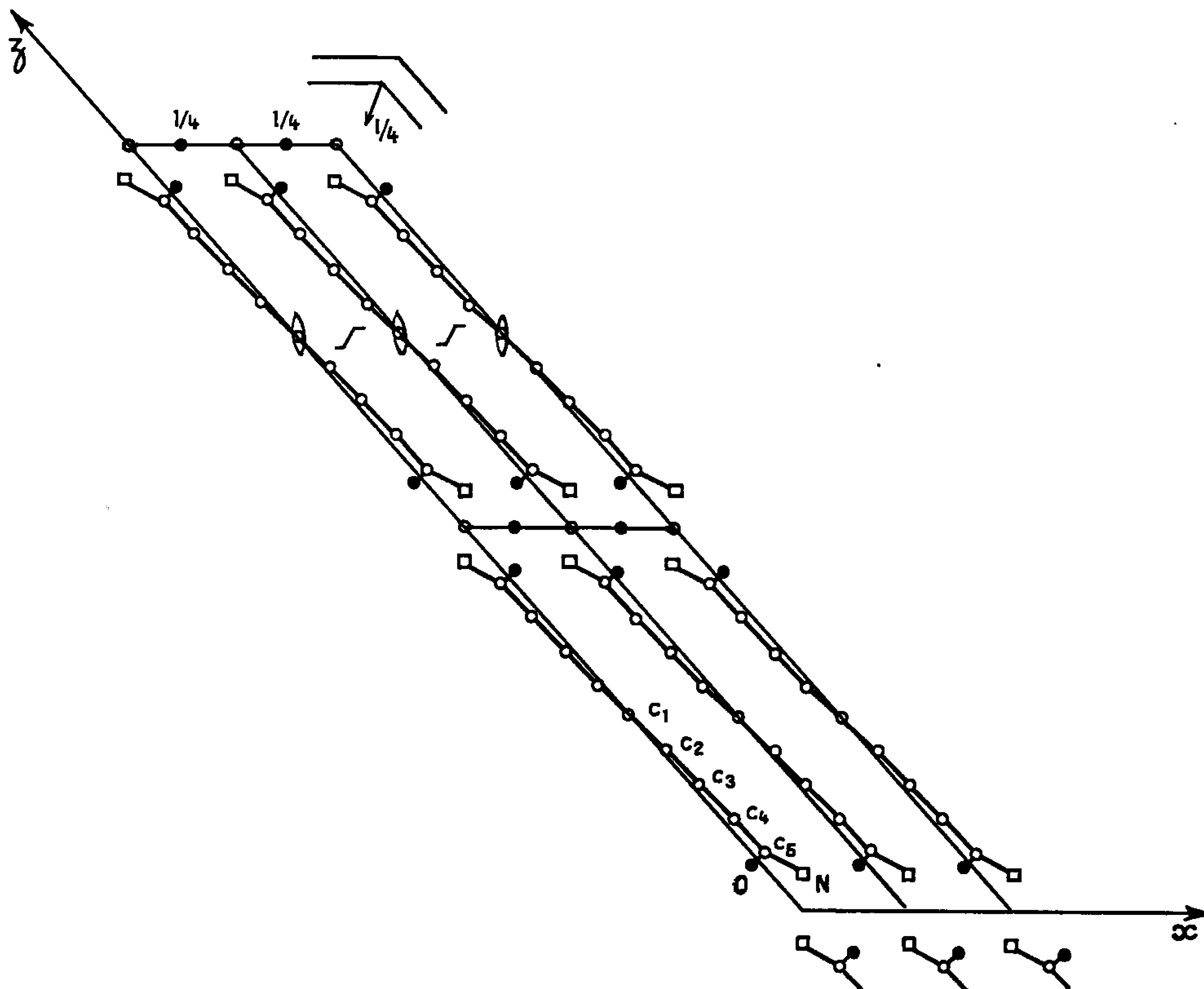


Fig. 1. — Projection de la structure suivant O*y*.

Les paramètres de la maille sont :

$$\left.\begin{array}{l} a = 5,78 \pm 0,01 \text{ Å} \\ b = 8,59 \pm 0,01 \text{ Å} \\ c = 27,59 \pm 0,03 \text{ Å} \end{array}\right\} \beta = 131^\circ 30'.$$

Le groupe spatial est $C\,2/c$ avec 4 molécules par maille.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées directement sur un diffractomètre à monocristal.

Le cristal a toujours été irradié avec la radiation K_α du cuivre.

La structure a été résolue par l'étude de la fonction de Patterson d'une part et par l'analogie des paramètres de la maille cristalline avec ceux du glutaramide et du pimelamide [Hospital et Housty, 1966 (1), (2)].

L'affinement a été effectué sur un ordinateur I. B. M. 1620 par une méthode des moindres carrés.

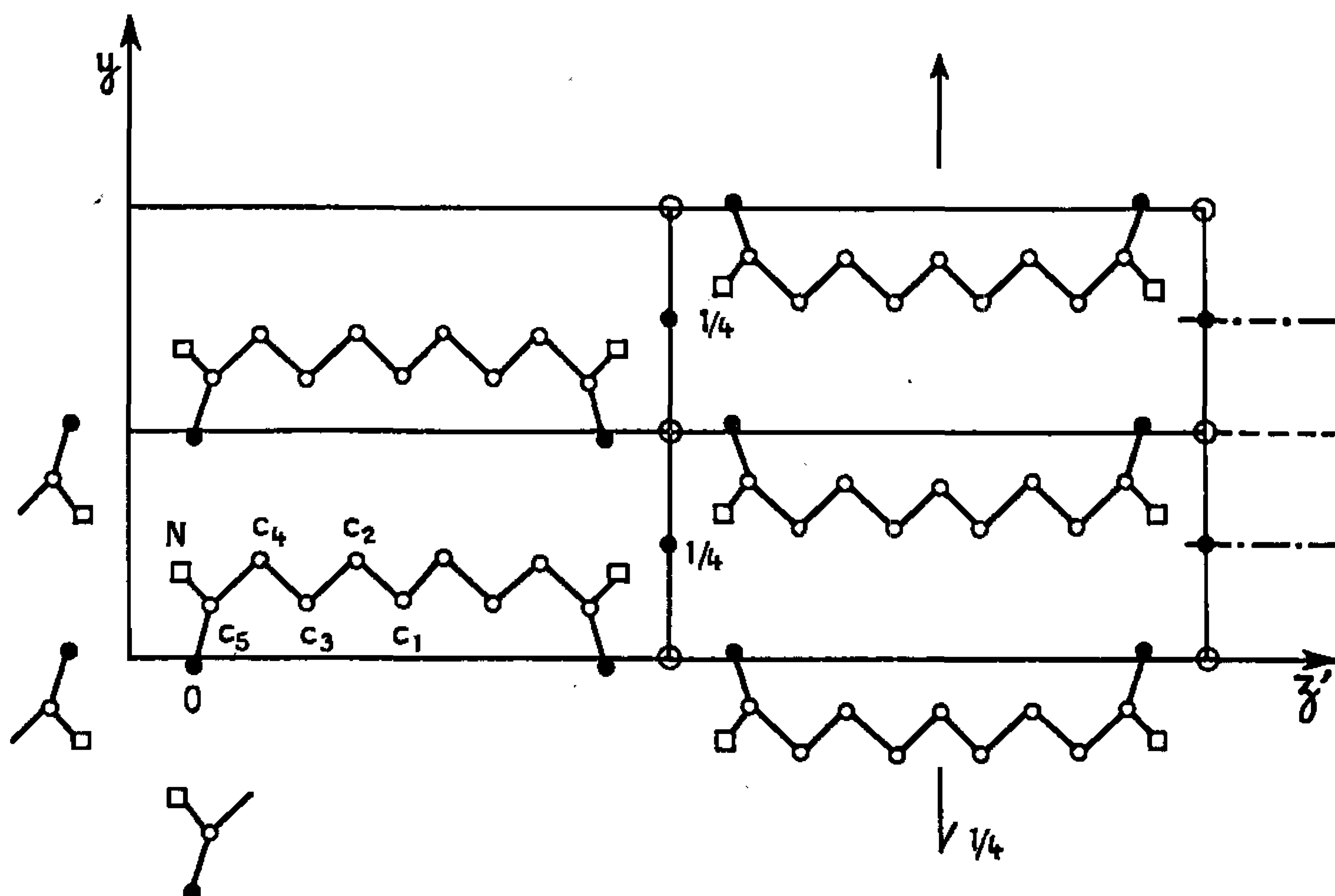


Fig. 2. — Projection de la structure suivant Ox.

Les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote sont localisés. Chacun d'eux est affecté d'un coefficient d'agitation thermique de $B_m = 4 \text{Å}^2$.

Le facteur de reliabilité pour les 978 taches de diffraction observées est de $R = 0,14$.

Les coordonnées des différents atomes sont :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C (1)............	0,000	0,119	0,250
C (2)............	0,020	0,214	0,205
C (3)............	0,030	0,115	0,162
C (4)............	0,055	0,210	0,120
C (5)............	0,047	0,115	0,073
N...............	0,155	0,180	0,048
O...............	—0,060	—0,017	0,057

L'affinement se poursuit pour préciser la position des atomes de carbone, azote et oxygène, tout en introduisant dans le calcul les atomes d'hydrogène pour les localiser. Pour finir nous affecterons chaque atome d'un coefficient thermique anisotrope.

(*) Séance du 3 octobre 1966.

(1) M. Hospital et J. Housty, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5041.

(2) M. Hospital et J. Housty, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3820.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la dibromo-2.3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de Mme MICHELINE BRETON, présentée par M. Jean Wyart.

La dibromo-2.3 naphtoquinone-1.4 de formule chimique $C_{10}H_4O_2Br_2$ entre dans le cadre de nos recherches.

Des cristaux jaunes allongés suivant la rangée [010] ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dibromo-2.3 naphtoquinone-1.4 dans l'acide acétique pur.

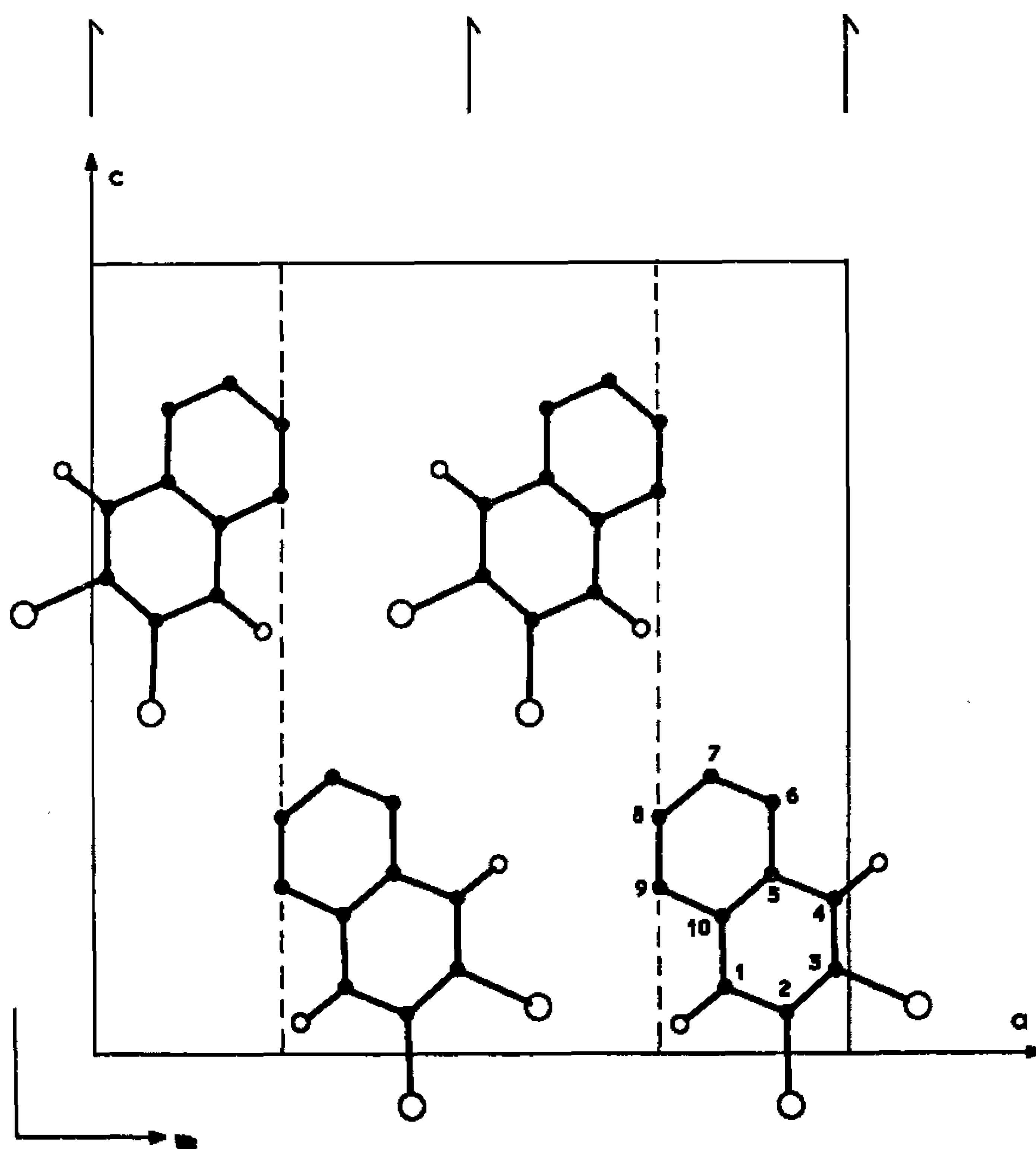


Fig. 1.

Les paramètres cristallins déterminés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$$a = 15,17 \pm 0,03 \text{ Å},$$
$$b = 3,97 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 15,83 \pm 0,03 \text{ Å}.$$

Groupe spatial : P$ca2_1$; 4 molécules par maille.

Densité calculée, 2,20 ; mesurée, 2,20.

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées visuellement sur rétigrammes de De Jong, par comparaison avec une échelle standard.

Les projections xOz et Oyz, de la fonction de Patterson ont fourni des valeurs approchées des coordonnées des atomes de brome. La méthode de l'atome lourd appliquée à ces projections a permis de compléter l'hypothèse de départ.

L'affinement à trois dimensions effectué sur ordinateur I. B. M. 1620 a porté sur 630 plans indépendants.

Au stade actuel d'affinement le facteur de reliabilité R est égal à 0,09 le coefficient moyen d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes étant $B = 2{,}95\ \text{Å}^2$.

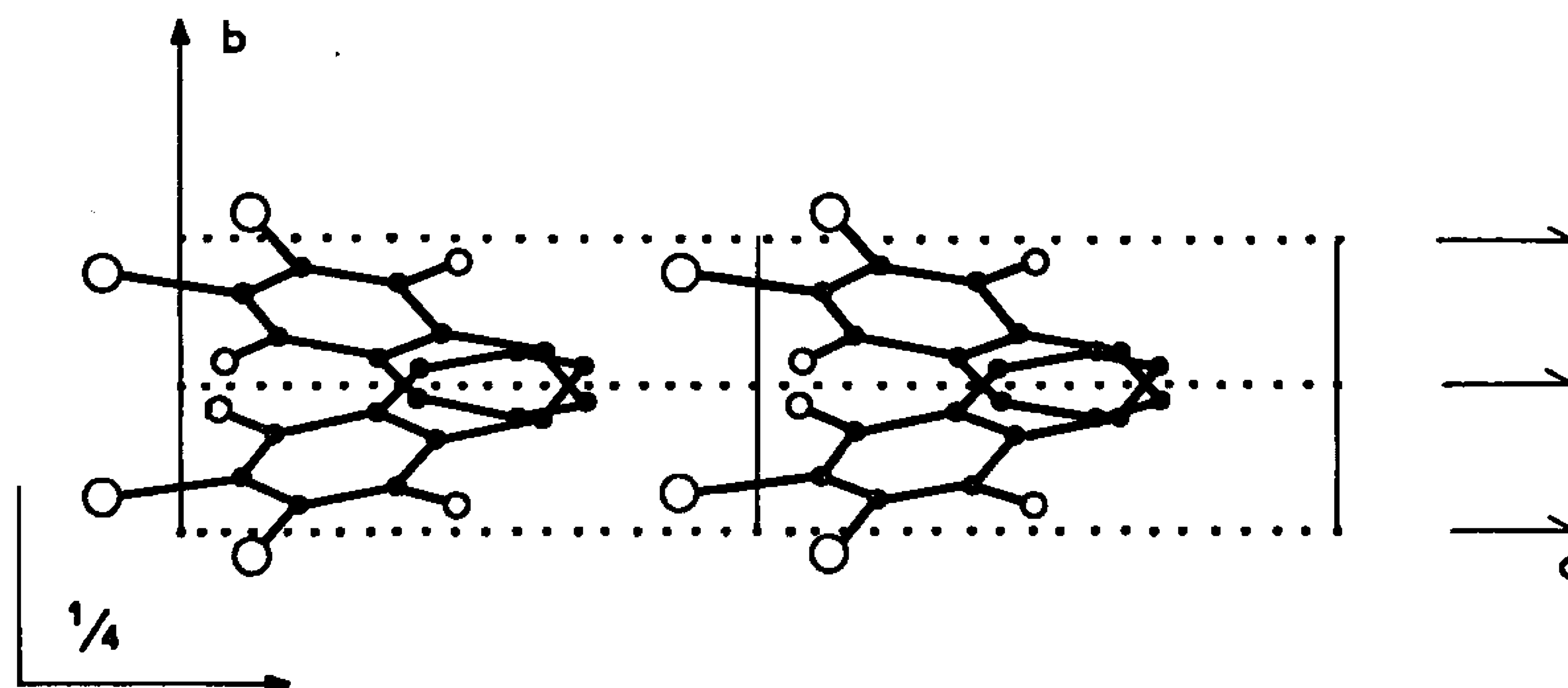


Fig. 2.

Les coordonnées atomiques sont les suivantes :

C_1	—0,165	—0,347	0,084
C_2	—0,082	—0,189	0,053
C_3	—0,016	—0,097	0,103
C_4	—0,020	—0,158	0,197
C_5	—0,098	—0,322	0,227
C_6	—0,107	—0,397	0,318
C_7	—0,182	—0,549	0,351
C_8	—0,256	—0,606	0,291
C_9	—0,246	—0,543	0,207
C_{10}	—0,169	—0,413	0,173
O_1	0,043	—0,086	0,239
O_4	—0,225	—0,417	0,037
Br_2	—0,079	—0,126	—0,067
Br_3	0,090	0,091	0,061

Les figures 1 et 2 représentent les projections de la structure sur le plan (010) et le plan (100).

L'affinement se poursuit en vue de préciser les positions atomiques, les valeurs des coefficients d'agitation thermique isotropes et anisotropes.

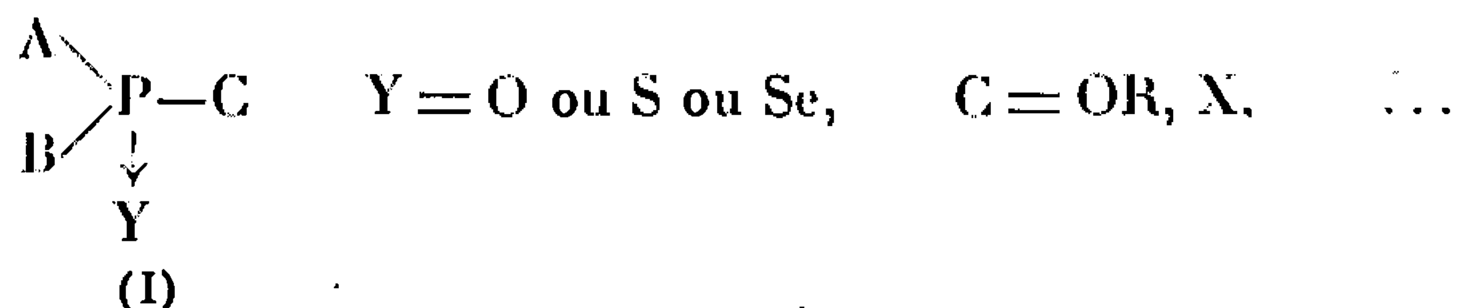
(*) Séance du 24 octobre 1966.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du diphénylthiophosphinite de méthyle* $(C_6H_5)_2=P(S)-OCH_3$. Note (*) de Mme **Danuta de Saint-Giniez**, MM. **André Laurent**, **Thuong Nguyen Thanh**, **Claude Rérat** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Jean Wyart.

Le composé $(C_6H_5)_2=P(S)-OCH_3$ cristallise dans le système monoclinique, groupe de symétrie $P2_1/a$. La maille a pour paramètres : $a = 11,87 \pm 0,05$; $b = 12,70 \pm 0,05$; $c = 9,49 \pm 0,05$ Å; $\beta = 112^\circ \pm 1^\circ$ et $Z = 4$. La structure a été déterminée par diffraction des rayons X au moyen de synthèses de Fourier tridimensionnelles, grâce à la présence des atomes lourds de phosphore et de soufre. L'affinement des positions atomiques a été effectué sur machine Pallas, par la méthode des moindres carrés, en utilisant les 1762 réflexions indépendantes observées. Les résultats acquis jusqu'à présent ne sont pas encore assez précis pour qu'on puisse en déduire la nature des liaisons autour du phosphore.

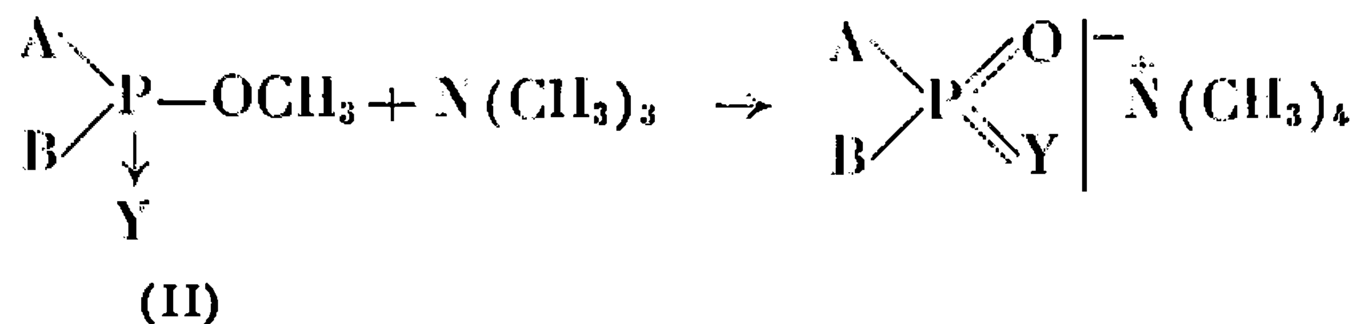
La réactivité des organophosphorés de structure (I) est conditionnée par la nature de l'atome Y et par celle des groupements A et B



D. F. Heath [1] et d'autres chercheurs [2] ont montré que la vitesse d'hydrolyse en milieu alcalin ou de solvolyse est plus élevée pour les dérivés oxygénés (Y = O) que pour les dérivés soufrés (Y = S).

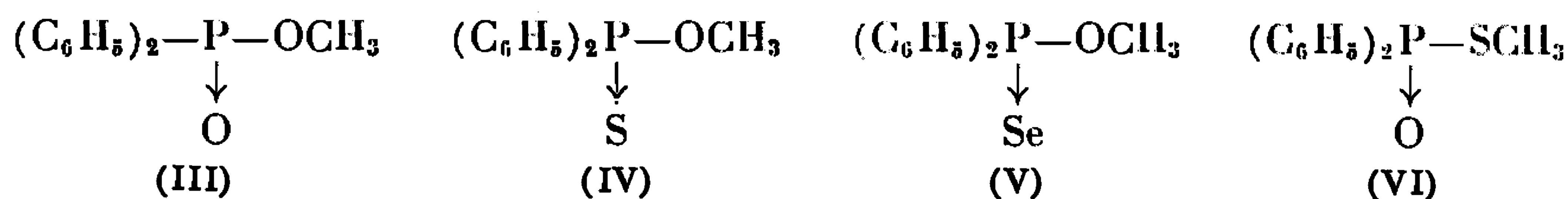
D'une façon générale, on observe que la réactivité des organophosphorés vis-à-vis des agents nucléophiles est d'autant plus grande que A, B et Y sont plus électronégatifs.

Certains d'entre nous [3] ont signalé que la vitesse de réaction des composés de la forme (II) sur la triméthylamine évoluait elle aussi avec l'électronégativité de A et de B, mais variait en sens contraire de l'électronégativité de Y seulement dans les solvants aprotiques.

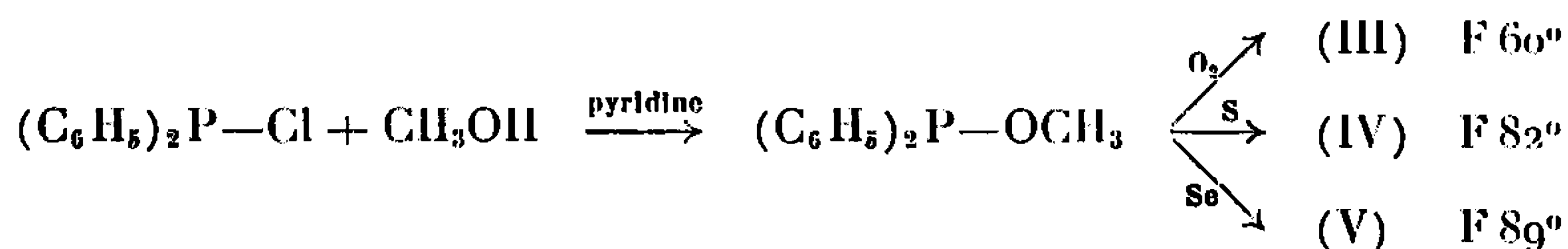


Bien que les réactions envisagées (hydrolyse, solvolyse et quaternisation) s'effectuent sur des atomes différents (phosphore ou carbone), il nous a paru souhaitable de connaître la répartition des charges électroniques de la molécule et plus particulièrement celles fixant la nature de la liaison P(Y).

Nous avons choisi, en vue de cette étude, quelques organophosphorés (III), (IV), (V) et (VI), de structure relativement simple, constituant une série homogène, et se présentant sous une forme cristalline satisfaisante.



Les composés (III), (IV) et (V) ont été préparés selon le cas par action de l'oxygène (H_2O_2), du soufre ou du sélénium sur le O-méthyl diphényl phosphinite obtenu lui-même par action du chlorure de diphényl phosphine sur le méthanol en présence de pyridine.



Le composé (VI) a été préparé à partir de (IV) selon une méthode déjà décrite [4]. Il fond à 51°.

L'étude suivante, qui porte sur le composé (IV), conduit à la détermination approximative de la structure de ce composé à l'état cristallin. Les cristaux sont obtenus par évaporation lente de la solution dans le cyclohexane, à température ordinaire. Ils ont la forme d'aiguilles monocliniques dont l'axe d'allongement est dirigé suivant l'axe *a*. Les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 11,87 \pm 0,05; \quad b = 12,70 \pm 0,05; \quad c = 9,49 \pm 0,05 \text{ Å};$$
$$\beta = 112° \pm 1° \quad (\lambda \text{Cu} K\alpha_1 = 1,5405 \text{ Å}).$$

Le réseau réciproque a été exploré au moyen de diagrammes de Weissenberg effectués en équi-inclinaison, autour de l'axe *a*, jusqu'à un angle de 45°. On a ainsi enregistré 1762 réflexions indépendantes. Les extinctions systématiques sont celles du groupe de symétrie $P\ 2_1/a$. Il faut supposer quatre molécules par maille pour obtenir un accord satisfaisant entre la densité théorique $D_x = 1,24 \pm 0,02$ g.cm^{-3}, et la densité mesurée, $D_m = 1,26 \pm 0,03$ g.cm^{-3}.

Le diagramme de Patterson calculé dans l'espace à trois dimensions a permis de déterminer la position des atomes de phosphore et de soufre. Le diagramme de densité électronique effectué ensuite avec les phases calculées à partir de ces deux atomes a conduit aux positions des atomes d'oxygène et de carbone. Les positions atomiques données dans le tableau ci-joint ont été obtenues après affinement par la méthode des moindres carrés appliquée à toutes les réflexions observées. L'affinement n'a pas porté sur les facteurs de température atomiques individuels. Le rapport résiduel a, dans ces conditions, la valeur R = 0,21.

$R = 0{,}21$; $B = 3{,}6\ Å^2$.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
S	0,190	0,427	0,217
P	0,237	0,307	0,121
O	0,366	0,318	0,101
CH_3	0,384	0,404	0,010
C_1	0,267	0,185	0,230
C_2	0,367	0,120	0,242
C_3	0,384	0,026	0,329
C_4	0,297	—0,006	0,392
C_5	0,197	0,060	0,380
C_6	0,175	0,158	0,296
C'_1	0,119	0,274	—0,069
C'_2	0,012	0,329	—0,124
C'_3	—0,077	0,301	—0,272
C'_4	—0,045	0,223	—0,354
C'_5	0,066	0,164	—0,294
C'_6	0,153	0,193	—0,147

Ces calculs ont été réalisés sur machine « Pallas » 32 K (programmation : B. Rérat et C. Rérat). L'atome de soufre a pu être distingué de l'atome de phosphore grâce à une étude bidimensionnelle effectuée simultanément par G. Lepicard sur le composé (V), de même formule, mais où le soufre est remplacé par un sélénium. L'atome de sélénium a été identifié facilement grâce à sa densité électronique élevée, et l'on a admis que ces deux atomes occupent les mêmes positions dans les deux molécules. L'atome de phosphore a une structure tétraédrique. La précision obtenue sur les positions atomiques n'est pas encore suffisante pour qu'il soit possible de donner les longueurs de ses liaisons covalentes avec une marge d'erreur inférieure à 0,1 Å. Par conséquent il est difficile d'en tirer déjà des conclusions sur la nature de ces liaisons. Afin de préciser les positions atomiques, des calculs d'affinement seront entrepris prochainement en tenant compte des facteurs de température atomiques individuels.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) D. F. Heath, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3796.
(2) F. W. Plapp et J. E. Casida, *J. Écon. Entomol.*, 51, 1958, p. 800.
(3) T. Nguyen Thanh, C. Clergue, E. Larruat et P. Chabrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1407.
(4) P. Chabrier et T. Nguyen Thanh, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3738.

(Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique du fluorure d'indium trihydraté.* Note (*) de M. **Guy Mermant**, Mme **Colette Belinski** et M. **François Lalau-Keraly**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le fluorure d'indium trihydraté, InF_3, $3H_2O$, chauffé à l'air, s'hydrolyse en donnant successivement l'hydroxyfluorure, $In_2F_5(OH)$, l'oxyfluorure InOF et l'oxyde In_2O_3.

D'après E. N. Deichman et I. V. Tananaev [1], la décomposition thermique de InF_3, $3H_2O$ s'effectuerait à 140-160°C selon le schéma suivant :



$$2InF_3, 3H_2O \rightarrow In_2F_4O, H_2O + 4H_2O.$$

A plus haute température (435°C), se formerait l'oxyfluorure $In_2F_2O_2$:



$$In_2F_4O, H_2O \rightarrow In_2F_2O_2 + 2HF.$$

Enfin, la calcination à 1000°C donnerait l'oxyde d'indium In_2O_3.

D'autres auteurs, F. Ensslin et H. Dreyer [2], concluent à la formation du fluorure anhydre InF_3 après chauffage à 150°C du fluorure trihydraté InF_3, $3H_2O$, en se basant sur la variation de masse observée (23,72 %).

Nous avons préparé InF_3, $3H_2O$ par mise en solution à chaud de l'oxyde In_2O_3 dans une solution d'acide fluorhydrique à 40 %. Au refroidissement, le fluorure InF_3, $3H_2O$ cristallise. Après filtration, le sel a été séché à l'air.

L'indium a été dosé en calcinant à 900°C, à l'air, du fluorure contenu dans un creuset de platine. L'hydrolyse est totale et l'oxyde In_2O_3 reste dans le creuset.

Le fluor a été dosé par gravimétrie du chlorofluorure de plomb PbClF, après séparation du fluor sous forme de H_2SiF_6, par entraînement à la vapeur d'eau en milieu perchlorique, à 140-150°C.

L'analyse de InF_3, $3H_2O$ donne les résultats suivants :

	In.	F.
% trouvé..................	50,65	25,35
% calculé.................	50,82	25,24

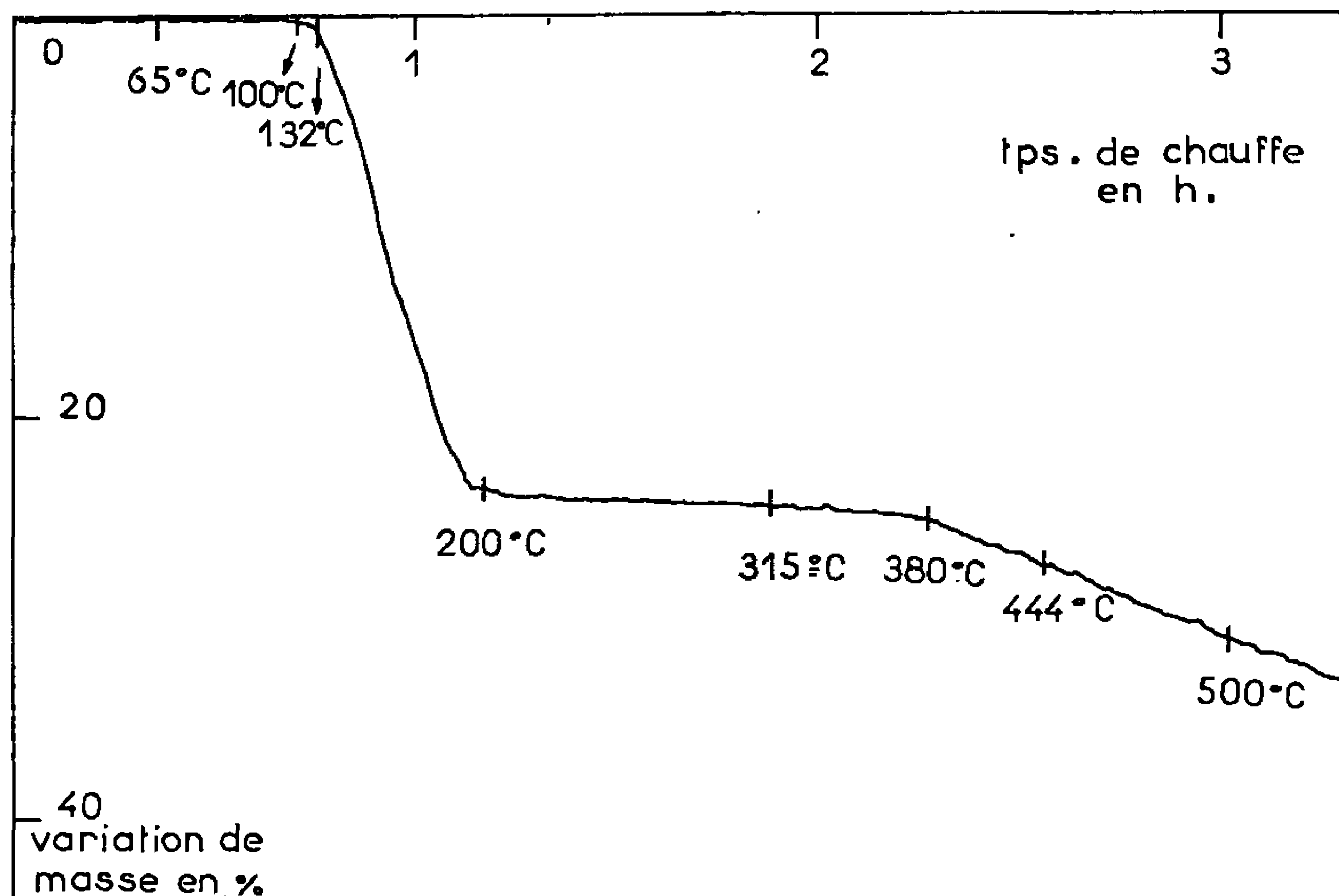
La thermogravimétrie à l'air de InF_3, $3H_2O$, effectuée à une vitesse de chauffe de 150°C/h, ayant mis en évidence la formation d'un composé intermédiaire, nous avons, pour préciser la nature de cette phase, chauffé à l'air du fluorure InF_3, $3H_2O$, contenu dans un creuset de platine. La

masse reste constante jusqu'à 90°C. A 100°C, la décomposition a lieu et l'attaque d'un verre de montre posé au dessus du creuset de platine, indique qu'elle est accompagnée d'un départ d'acide fluorhydrique. La variation de masse observée atteint 24,1 %. En continuant à chauffer à 215°C, la variation de masse résiduelle a été de 0,1 %.

L'analyse du composé intermédiaire donne :

$$\text{In} = 67{,}06\ \% ; \qquad \text{F} = 27{,}63\ \%.$$

Ce qui correspond à 2,5 atomes de fluor pour 1 atome d'indium.



Vitesse de chauffe : 150°/h.
Débit d'air : 10 bulles en 5 s.
Déroulement du papier : 60 mm/h.

L'étude de son spectre d'absorption infrarouge a permis de préciser la formule de ce composé. Ce spectre d'absorption a été tracé entre 4 000 et 550 cm^{-1}, sur un spectromètre « Perkin-Elmer 421 » à deux réseaux, le produit étant mis en suspension dans l'hexachlorobutadiène. Dans la région spectrale allant de 3 800 à 2 500 cm^{-1}, les spectres infrarouges des fluorures d'indium hydratés présentent une bande très large, s'étendant de 3 700 à 2 700 cm^{-1}. Par contre, si l'on examine le spectre du produit de décomposition, il apparaît à 3 570 cm^{-1}, une bande très aiguë, due à la vibration de groupements O-H libres. La forme et la fréquence de vibration de cette bande permettent de penser, en se référant à d'autres travaux [(3), (4), (5)], qu'il s'agit du pic d'absorption d'ions hydroxyles. Ce qui, étant donné les résultats des analyses précédentes, donnerait à ce corps la formule moléculaire suivante : $In_2F_5(OH)$.

Le spectre X de $In_2F_5(OH)$ est celui d'une phase bien cristallisée.

Spectre X de $In_2F_5(OH)$.

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
3,87......	FF	2,18.......	m	1,562......	m	1,261.....	f
2,88......	F	1,943......	m	1,518......	m	1,241.....	ff
2,63......	m	1,800......	F	1,435......	f		
2,47......	f	1,712......	m	1,407......	f		
2,32......	m	1,678......	m	1,292......	fff		

Si l'on continue de chauffer le fluorure $In_2F_5(OH)$ à l'air, au-dessus de 255°C, le produit initialement blanc jaunit faiblement, et l'attaque du verre met en évidence un nouveau départ de HF. Cette nouvelle phase est difficile à isoler pure car, l'hydrolyse se poursuit et conduit à l'oxyde In_2O_3. On obtient, d'après les spectre X, des mélanges de la phase nouvelle avec $In_2F_5(OH)$ ou In_2O_3.

En opérant à 320°C, nous avons obtenu un spectre X de cette phase presque pure. L'analyse chimique donne

$$In = 76,97\ \%;\qquad F = 11,77\ \%.$$

D'après le spectre X, In_2O_3 est présent en très faible quantité et le spectre infrarouge ne présente aucune bande d'absorption entre 3 800 et 2 500 cm^{-1}.

Nous sommes conduits à attribuer à cette phase la formule InOF.

Spectre X de InOF.

d (Å).	I,	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
4,78.......	m	1,914......	fff	1,579......	f	1,268......	f
3,23.......	FF	1,859......	F	1,555......	f	1,251......	f
2,91.......	FF	1,800......	fff	1,535......	f	1,238......	f
2,70.......	m	1,776......	f	1,472......	f	1,228......	fff
2,56.......	m	1,767......	f	1,453......	f	1,182......	f
2,52.......	m	1,701......	f	1,410......	fff	1,176......	f
2,38.......	fff	1,621......	fff	1,381......	fff	1,173......	f
2,21.......	f	1,613......	f	1,353......	m		
2,09.......	fff	1,606......	f	1,299......	fff		
2,07.......	F	1,592......	f	1,275......	m		

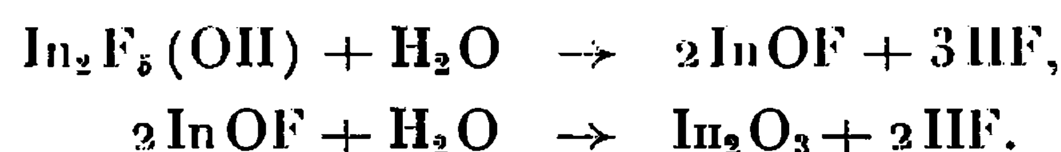
Des résultats qui précèdent, il semble qu'on puisse conclure que, contrairement aux affirmations précitées, la décomposition thermique du fluorure d'indium trihydraté, InF_3, $3H_2O$, s'effectue entre 100 et 250°C, à l'air libre, selon le schéma suivant :



$$2InF_3, 3H_2O \rightarrow In_2F_5(OH) + HF + 5H_2O.$$

L'hydroxyfluorure $In_2F_5(OH)$ résulterait d'une hydrolyse par l'eau de cristallisation de InF_3, $3H_2O$, car cette décomposition s'observe également en atmosphère inerte et sèche.

Au-dessus de 250°C, l'hydrolyse se poursuit par la vapeur d'eau atmosphérique pour donner l'oxyde In_2O_3 comme produit ultime de décomposition, en passant transitoirement par l'oxyfluorure InOF, difficile à isoler pur,



$$In_2F_5(OH) + H_2O \rightarrow 2\,InOF + 3\,HF,$$
$$2\,InOF + H_2O \rightarrow In_2O_3 + 2\,HF.$$

Ces deux dernières réactions ne s'observent pas en atmosphère sèche.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) E. N. Deichman et I. V. Tananaev, *Khim. Redkikh. Elementov, Akad. Nauk S. S. S. R., Inst. Obshch. i Neorgan. Khim.*, 1, 1954, p. 95-101.

(2) F. Ensslin et H. Dreyer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 249, 1942, p. 120.

(3) K. Nakamoto, *Infrared spectra of Inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York.

(4) C. Cabannes-Ott, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 355.

(5) C. Cabannes-Ott, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2825.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales,*
29, *avenue de la Division Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés des composés formés par l'alumine avec les oxydes des éléments du groupe II B.* Note (*) de

M. **François Colin** et Mlle **Jeanine Théry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Quatre phases nouvelles sont mises en évidence dans les systèmes Al_2O_3-CdO et Al_2O_3-HgO. Leurs structures sont déterminées. Compte tenu de la volatilité des oxydes de métal II B, certaines de ces phases sont d'une surprenante stabilité thermique. Les résultats obtenus complètent l'étude des systèmes formés par l'alumine avec les oxydes volatils des éléments du groupe II B.

Dans plusieurs publications précédentes [(1), (2), (3)] nous avons exposé les principaux résultats obtenus dans l'étude du système Al_2O_3-ZnO. Nous nous proposons dans cette Note d'étudier les deux autres systèmes alumine-oxydes des éléments du groupe II B, Al_2O_3-CdO et Al_2O_3-HgO.

Nous avons mis en évidence quatre composés nouveaux.

1° Dans le système Al_2O_3-CdO, le composé le plus riche en oxyde de cadmium a pour formule $CdAl_2O_4$ ou Al_2O_3.CdO. La meilleure méthode de préparation consiste à chauffer un mélange équimoléculaire d'oxyde de cadmium et d'alumine γ. L'aluminate $CdAl_2O_4$ commence à se former dès 800°C : il peut également être obtenu à partir d'oxyde de cadmium et d'alumine α, mais la réaction se produit à plus haute température. La structure de $CdAl_2O_4$ est rhomboédrique de type phénacite Be_2SiO_4. Le diagramme de Debye-Scherrer de cet aluminate est tout à fait analogue à celui d'un composé de type phénacite : la willémite Zn_2SiO_4 (*fig.* 1).

Les paramètres des mailles cristallines sont les suivants :

Be_2SiO_4 (4).	Zn_2SiO_4 (4).	$CdAl_2O_4$.
$l = 7,68$ Å,	$l = 8,63$ Å,	$l = 8,801$ Å,
$\alpha = 108°01'$.	$\alpha = 107°45'$.	$\alpha = 107°38'40''$.

Nous n'avons jamais observé le composé $CdAl_2O_4$ de type spinelle signalé par certains auteurs (5). Le domaine d'existence de $CdAl_2O_4$ s'étend jusqu'à la fusion.

2° Par chauffage prolongé à des températures de l'ordre de 950-1000°C de l'aluminate $CdAl_2O_4$, on obtient un deuxième composé plus riche en alumine. Celui-ci peut également être préparé en chauffant entre 800 et 850°C des mélanges en proportions convenables d'oxyde de cadmium et d'alumine γ. Son obtention à l'état rigoureusement pur est très difficile. Cependant, les mesures de la perte de poids ainsi que l'analogie des diagrammes de Debye-Scherrer de ce composé et de l'aluminate de calcium $2Al_2O_3$.CaO nous ont permis de lui attribuer la formule

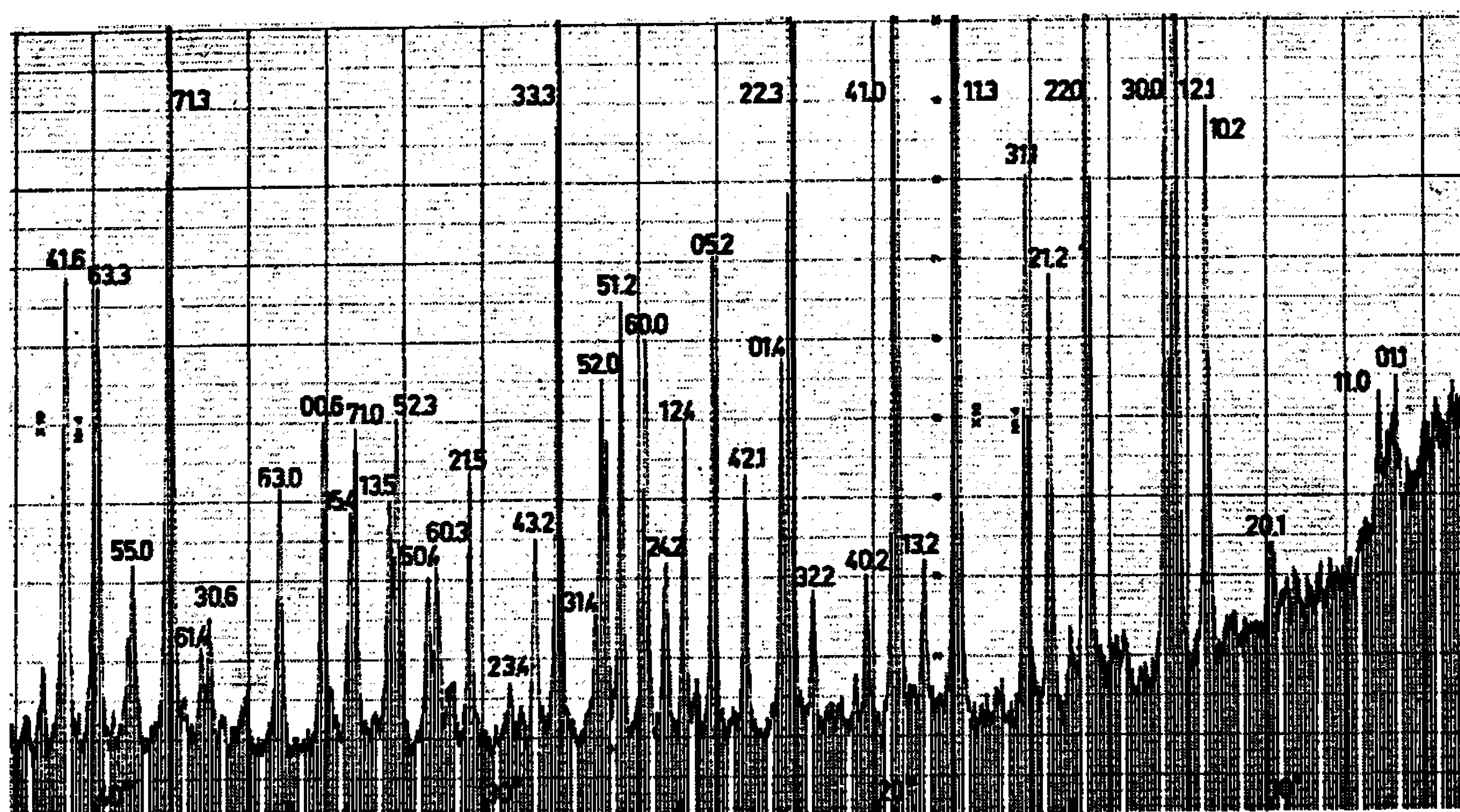


Fig. 1 *a*.

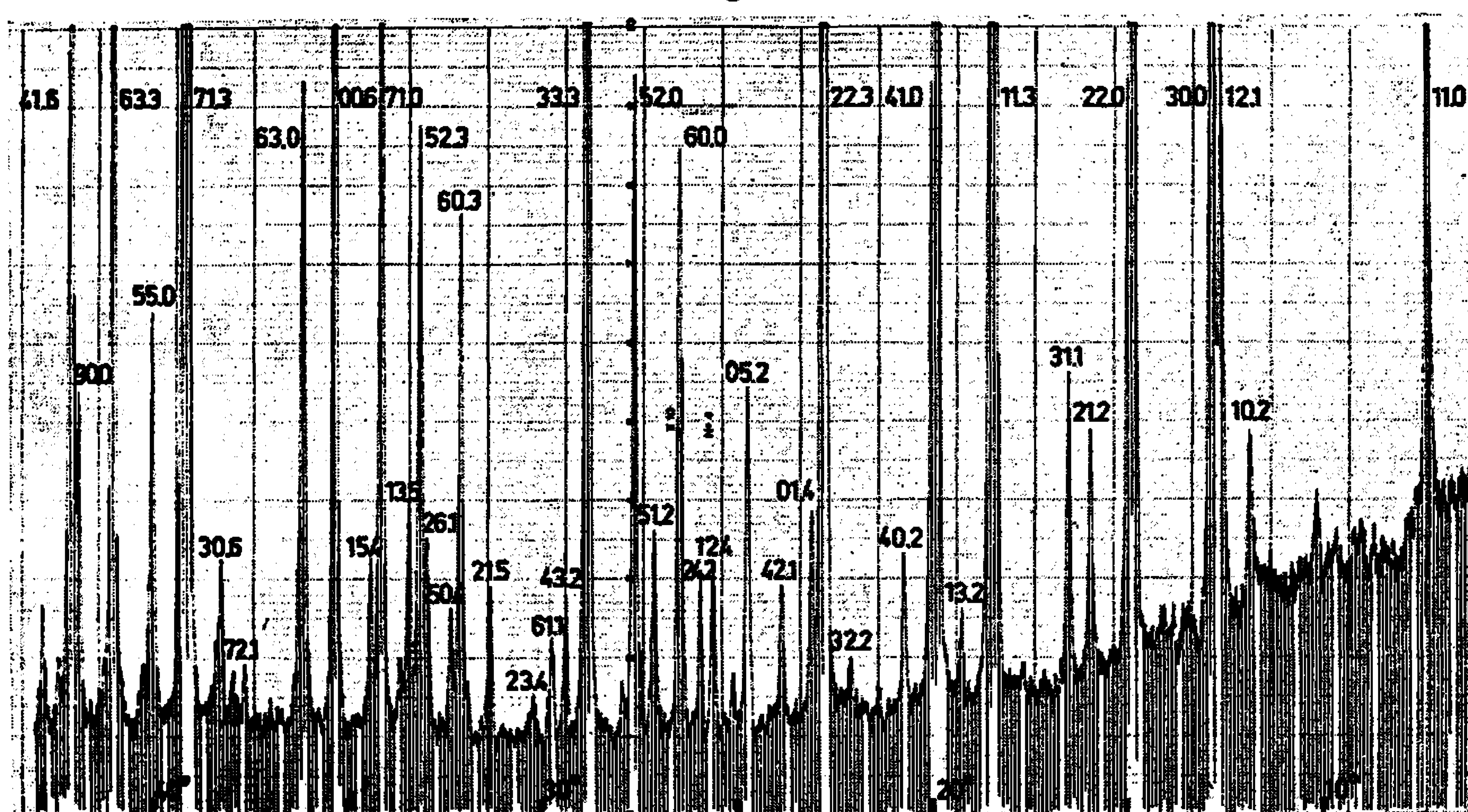


Fig. 1 *b*.

Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda K_\alpha Co$).

(*a*) de l'aluminate $CdAl_2O_4$;

(*b*) de la willémite Zn_2SiO_4.

$2Al_2O_3.CdO$: il cristallise dans le système monoclinique. Nous avons déterminé les paramètres de la maille élémentaire

$$a = 12,68\ \text{Å},$$
$$b = 8,86\ \text{Å},$$
$$c = 5,40\ \text{Å},$$
$$\beta = 105°59'$$

Pour l'aluminate de calcium $CaAl_4O_7$ ([6]) :

$$a = 12,89 \text{ Å},$$
$$b = 8,88 \text{ Å},$$
$$c = 5,45 \text{ Å},$$
$$\beta = 107°03'.$$

Il se décompose au-dessus de 1150°C en donnant naissance à de l'alumine α et à l'aluminate $CdAl_2O_4$.

3° Par chauffage à des températures comprises entre 1000 et 1150°C, le composé $2Al_2O_3.CdO$ s'appauvrit en oxyde CdO et donne naissance à une troisième phase beaucoup plus riche en alumine. On peut l'obtenir directement en petite quantité à partir de l'oxyde de cadmium et de l'alumine α à la température de 1150°C. Cette phase est de type alumine β : les paramètres de la maille hexagonale élémentaire sont les suivants :

$$a = 5,63 \text{ Å},$$
$$c = 22,58 \text{ Å}.$$

Par analogie avec les phases de type alumine β rencontrées dans d'autres systèmes tels Al_2O_3-CaO, Al_2O_3-BaO, Al_2O_3-PbO, etc., nous pensons pouvoir lui attribuer la formule $6Al_2O_3$. CdO.

4° Nous avons également mis en évidence une phase de type alumine β dans le système Al_2O_3-HgO. Nous l'avons obtenue par fusion instantanée au four à image de mélanges d'alumine α et d'oxyde HgO. Nous admettons pour ce composé la formule $6Al_2O_3.HgO$: les paramètres de la maille hexagonale élémentaire sont les suivants :

$$a = 5,58 \text{ Å},$$
$$c = 22,68 \text{ Å}.$$

Cette phase une fois formée est relativement stable : c'est seulement après un chauffage de plusieurs jours à 1000°C qu'il est possible d'observer sa décomposition en alumine α et oxyde de mercure qui se volatilise.

La grande stabilité des phases de ce type a déjà été observée dans l'étude d'un autre système à base d'alumine et d'oxyde volatil : le système alumine Al_2O_3-oxyde de sodium Na_2O [([7]), ([8])].

(*) Séance du 7 novembre 1966.

([1]) F. Colin et J. Théry, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3141.
([2]) J. Théry et F. Colin, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3826.
([3]) F. Colin et J. Théry, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 121.
([4]) W. L. Bragg et W. H. Zachariasen, *Z. Kristallog.*, 72, 1930, p. 518-528.
([5]) H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. D. Storger et G. Storger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 279, 1955, p. 241.
([6]) Boyko et Wisnyi, *Acta cryst.*, 11, 1955, p. 444.
([7]) J. Théry et D. Briançon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2782.
([8]) J. Théry et D. Briançon, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 1, 1964, p. 221.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.,
15, rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne,
Laboratoire des Hautes Températures de la Faculté des Sciences de Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques composés nouveaux formés par le rutile* TiO_2, *avec des oxydes de métaux trivalents et tétravalents.* Note (*) de M[lle] **Anne-Marie Lejus**, MM. **Daniel Goldberg** et **Alexandre Revcolevschi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des composés de formule générale A_2TiO_5 et BTi_2O_6 ont été obtenus dans les systèmes formés par l'oxyde de titane TiO_2 avec des oxydes de métaux trivalents A_2O_3 (A = Al, Ga, Fe, Cr) et tétravalents BO_2 (B = U, Th, Ce). La structure des composés A_2TiO_5 est de type pseudo-brookite; celle des composés BTi_2O_6 est de type brannerite.

Nous nous proposons, dans cette Note, de décrire les structures et les propriétés des composés de type A_2TiO_5 et BTi_2O_6 rencontrés dans les systèmes formés par l'oxyde de titane TiO_2 avec des oxydes de métaux trivalents A_2O_3 ou tétravalents BO_2.

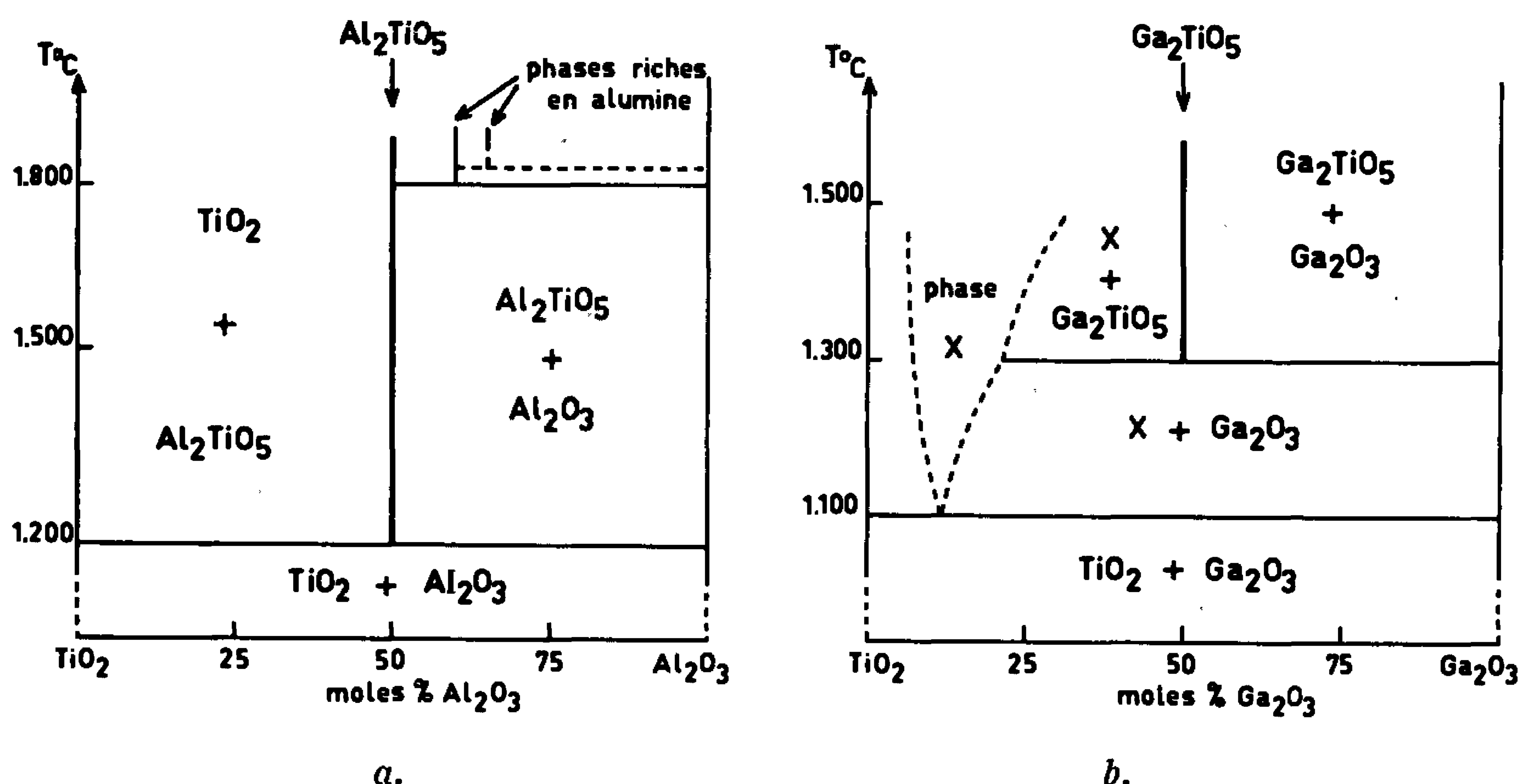


Fig. 1. — Diagrammes d'équilibre des systèmes TiO_2-Al_2O_3 (*a*) et TiO_2-Ga_2O_3 (*b*).

1. Composés A_2TiO_5. — Ils se rencontrent dans les systèmes formés par l'oxyde TiO_2, d'une part avec des oxydes de métaux du groupe (III *b*), d'autre part avec des oxydes des éléments de transition.

1° *Stabilité des composés.* — *a.* A = métal du groupe (III *b*) (Al, Ga, In) : Le composé Al_2TiO_5 (1) peut être préparé par calcination à une température supérieure à 1200°C du coprécipité d'oxydes hydratés obtenu par action de l'ammoniaque sur un mélange de solutions des chlorures de titane et d'aluminium. Il est stable de 1200°C jusqu'à la fusion au voisinage

de 1850°C. Au-dessous de 1200°C il subit une décomposition eutectoïde en donnant naissance au rutile et à l'alumine α. Ce composé est sensiblement stœchiométrique.

Le diagramme d'équilibre du système rutile-alumine que nous avons établi comporte, outre le composé équimoléculaire, des phases nouvelles à teneur plus élevée en alumine et stables uniquement à haute température (> 1800°C) (*fig.* 1 *a*).

Le composé Ga_2TiO_5 est obtenu par réaction à l'état solide à une tempé rature supérieure à 1300°C entre l'oxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de gallium $\beta\, Ga_2O_3$. Il est stable de 1300°C à la température de fusion (1580°C environ). Au-dessous de 1300°C, il se détruit par réaction eutectoïde

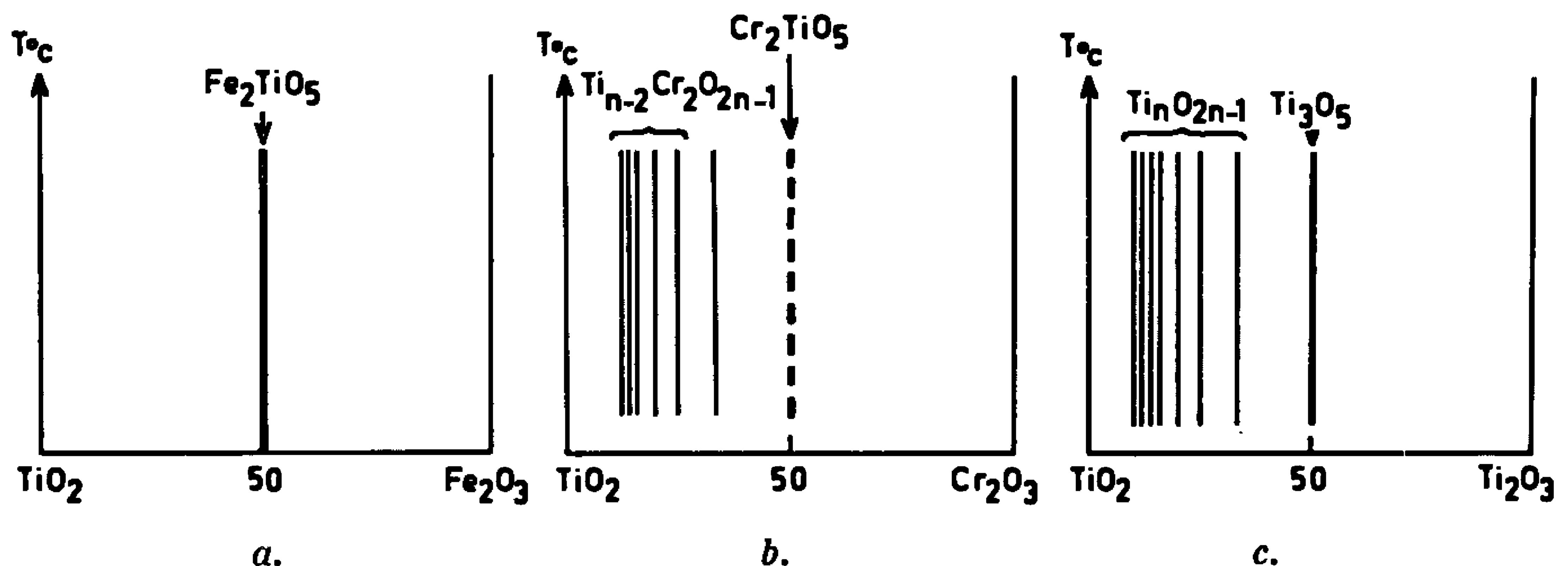


Fig. 2. — Représentation schématique des diagrammes d'équilibre des systèmes TiO_2-Fe_2O_3 (*a*), TiO_2-Cr_2O_3 (*b*) et TiO_2-Ti_2O_3 (*c*).

pour donner naissance à une phase X plus riche en titane et à l'oxyde de gallium. En effet, le diagramme d'équilibre rutile-oxyde de gallium que nous avons établi comporte, outre le composé Ga_2TiO_5, une phase X riche en titane stable dans un certain domaine de température (1100-1600°C) et de composition (*fig.* 1 *b*). Le composé Ga_2TiO_5 est sensiblement stœchiométrique.

Le composé In_2TiO_5 n'a pu être préparé.

b. A = métal de transition (Fe, Cr) : Nous préparons le composé Fe_2TiO_5, déjà connu ([2]), par coprécipitation par l'ammoniaque à partir des chlorures de fer et de titane. Ce composé est stable de la température ordinaire jusqu'à 1200°C environ (apparition de Fe^{2+}). Il ne subit pas de décomposition eutectoïde à basse température (*fig.* 2 *a*).

Le composé Cr_2TiO_5 n'existe pas à l'état pur. Il peut être stabilisé par des traces de fer ou aluminium. Des phases riches en oxyde de titane de formule générale $Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$ $(4 < n < 9)$ analogues aux sous-oxydes de titane Ti_nO_{2n-1} ont été décrites ([3]) (*fig.* 2 *b*).

Signalons l'existence du composé Ti_3O_5 qui peut être considéré comme le composé équimoléculaire du système oxyde de titane TiO_2-sesquioxyde de titane Ti_2O_3. On rencontre d'autre part dans ce système toute une série de sous-oxydes de formule générale Ti_nO_{2n-1} (*fig.* 2 *c*).

2° *Structure des composés.* — A l'exception de Cr_2TiO_5, tous les composés A_2TiO_5 étudiés ont des structures se rattachant au type pseudo-brookite. La maille du composé Fe_2TiO_5 est orthorhombique ([4]). Nous avons précisé la structure du composé Al_2TiO_5 ([5]) et déterminé celle du composé Ga_2TiO_5. Les mailles cristallines sont orthorhombiques toujours de type pseudo-brookite. Enfin, l'oxyde Ti_3O_5 possède une structure

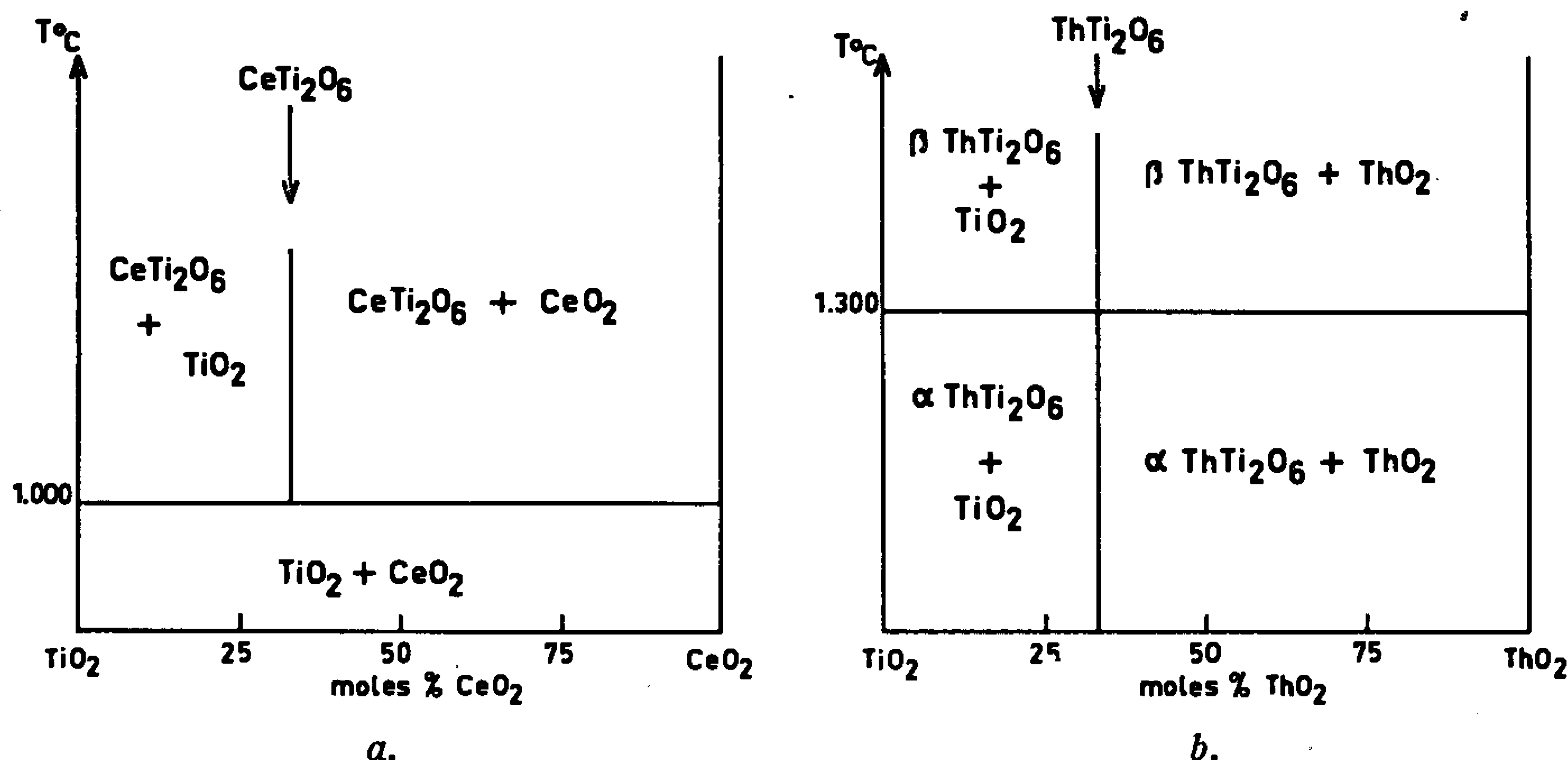


Fig. 3. — Diagrammes d'équilibre des systèmes TiO_2-CeO_2 (*a*) et TiO_2-ThO_2 (*b*).

monoclinique type pseudo-brookite légèrement déformée ([6]). Le tableau ci-dessous donne les paramètres des différentes mailles cristallines.

	a.	*b*.	*c*.	β.
Al_2TiO_5	9,46	3,60	9,65	–
Ga_2TiO_5	9,80	3,61	10,00	–
Fe_2TiO_5	9,81	3,73	9,95	–
Ti_2TiO_5 (Ti_3O_5)	9,82	3,78	9,97	91°

2. Composés BTi_2O_6. — Ils apparaissent dans les systèmes TiO_2-UO_2, TiO_2-CeO_2 et TiO_2-ThO_2 ([7]). Ces composés n'existent donc que si le métal B possède un rayon ionique supérieur à 0,94 Å. Ils n'existent pas en particulier dans le système ZrO_2-TiO_2. Le composé $ThTi_2O_6$ peut être préparé par coprécipitation par l'ammoniaque à partir des solutions de nitrate de thorium et chlorure de titane. Par chauffage du coprécipité à 1000°C, on l'obtient sous sa forme α. Cette forme donne naissance à 1300°C à la forme de haute température β (*fig.* 3 *b*). Le composé $CeTi_2O_6$ est préparé d'une manière analogue. Il n'existe que sous une seule forme β analogue

à β $ThTi_2O_6$. Il est instable au-dessous de 1300°C. Il se décompose en TiO_2 et CeO_2 par broyage suivi de chauffage à 1000°C (*fig.* 3 *a*).

Structure des formes β $ThTi_2O_6$ *et* $CeTi_2O_6$. — L'étude des diagrammes de Debye-Scherrer permet d'aboutir à une interprétation de la structure plus satisfaisante que celle précédemment proposée [7]. Les structures sont de type brannerite [8] (UTi_2O_6) et les mailles cristallines monocliniques possèdent les paramètres suivants :

	a.	*b.*	*c.*	β.
$ThTi_2O_6$	9,80	3,83	7,05	118°55
$CeTi_2O_6$	9,84	3,75	6,91	119°15
UTi_2O_6	9,87	3,76	6,95	119°30

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) S. M. Lang, C. L. Fillmore, L. H. Maxwell, *J. Research N. B. S.*, 48, n° 4, 1952, p. 301.
(2) M. D. Karkhanavala et A. C. Momin, *J. Amer. Cer. Soc.*, 42, n° 8, 1959, p. 399.
(3) S. Anderson et L. Jahnberg, *Arkiv. Kemi*, 21, n° 39, 1964, p. 413.
(4) L. Pauling, *Z. Krist.*, 73, 1930, p. 97.
(5) M. Hamelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1421 et 1958, p. 1559.
(6) S. Asbrink et A. Magneli, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 575.
(7) M. Perez y Jorba, H. Mondange et R. Collongues, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 79; *Silicates industriels*, 6, 1961, p. 1.
(8) J. E. Patchett et E. W. Nuffield, *Canadian Mineralogist*, 6, 1960, p. 483.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*,
15, *rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine, Val de Marne,*
Laboratoire des Hautes Températures, Faculté des Sciences de Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux nouveaux composés sulfo- et sélénio-phosphorés de l'indium :* $In(PS_2)_2$ *et* $In(PSe_2)_2$. Note (*) de M. **Jacques Kamsu Kom**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par combinaison directe d'indium, de soufre et de phosphore, ou par réaction de In_2S_3 sur du soufre et du phosphore, on n'obtient qu'un seul composé défini, cristallisé, de formule $In(PS_2)_2$. Par chauffage sous vide, il se dissocie en P_4S_3 volatil, et In_3S_2. L'homologue sélénié $In(PSe_2)_2$ est également décrit.

Dans la colonne III A de la classification périodique des éléments, A. Weiss et H. Schafer ont décrit le thio-orthophosphate de bore BPS_4 [1] et le thio-orthophosphate d'aluminium $AlPS_4$ [2]. Nous avons voulu obtenir des composés analogues avec les éléments plus métalliques de cette colonne, à savoir l'indium, le gallium et le thallium. La présente Note ne traitera que des résultats obtenus avec l'indium.

Que nous partions des éléments (phosphore rouge, indium et soufre) ou du sesquisulfure d'indium, et quelles que soient les températures et la durée de chauffe, les préparations correspondant à la formule $InPS_4$ n'ont abouti qu'à un mélange de phases. Ce mélange contient des cristaux lamellaires jaunes et du sesquisulfure d'indium acajou. Toute préparation contenant un atome de phosphore pour un atome d'indium et plus de quatre atomes de soufre conduit toujours aux deux phases citées plus haut et à un excès de soufre.

C'est pour les mélanges contenant deux atomes de phosphore pour un atome d'indium et plus de quatre de soufre que nous obtenons, après chauffage, un composé homogène jaune citron, cristallisé en lamelles onctueuses, en présence d'un excès de soufre.

La synthèse se fait dans des ampoules de silice scellées sous vide. On peut partir, soit des éléments soufre, phosphore rouge et indium, soit d'un mélange de sesquisulfure d'indium, de soufre et de phosphore. Le composé n'est obtenu pur qu'en présence d'un excès de soufre. Le mélange est porté à 500°C pendant trois jours, à 800°C pendant un jour, puis enfin à 950°C pendant deux jours. Une montée très rapide de la température provoque des explosions. En dessous de 900°C, la combinaison ne se fait pas. L'excès de soufre est ensuite éliminé par distillation sous vide à 300°C. Nous obtenons ainsi un composé pur cristallisé en larges lamelles jaune citron, très brillantes, onctueuses au toucher.

Dans le cas du dérivé sélénié, nous avons été gêné par le fait que toutes les phases en présence sont noires [In_2Se_3, Se et $In(PSe_2)_2$]. Aidé par les clichés de rayons X nous avons isolé dans les mêmes conditions le composé $In(PSe_2)_2$ attendu. Il cristallise également en larges lamelles brillantes et onctueuses, mais de couleur noire.

Ces formules ont été établies par analyses chimiques dont nous donnons ci-dessous les résultats.

	$In(PS_2)_2$ Théor.	$In(PS_2)_2$ Exp.
P (%)	20,31	20,28
In (%)	37,63	37,51
S (%)	42,06	42,15

	$In(PSe_2)_2$ Théor.	$In(PSe_2)_2$ Exp.
P (%)	12,58	12,60
In (%)	23,30	23,21
Se (%)	64,12	64,17

Nous donnons ci-dessous la lecture des principales raies de diagrammes de Debye et Scherrer de ces deux composés.

$In(PS_2)_2$ Intensité.	$In(PS_2)_2$ d(Å).
F (*)	6,70
F	6,41
f	3,59
f	3,13
F	3,01
f	2,76
F	2,58
f	2,46
f	2,41
m	1,89
mF	1,75
f	1,69
mF	1,62
m	1,19
mf	1,13
f	1,07

$In(PSe_2)_2$ Intensité.	$In(PSe_2)_2$ d(Å).
mf	6,59
m	3,31
mF	2,87
mF	2,29
mF	1,82
mf	1,68
f	1,61
f	1,56
ff	1,51
mF	1,23
ff	1,11
ff	0,91
ff	0,89

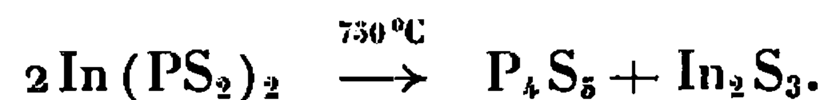
(*) F, forte; mF, moyennement forte; f, faible; mf, moyennement faible; ff, très faible.

Le composé $In(PS_2)_2$ est d'une très grande stabilité vis-à-vis des acides, même très forts. L'eau, les acides chlorhydrique et nitrique fumants sont sans action à froid comme à chaud. L'eau régale ne l'attaque que très lentement à l'ébullition. L'eau oxygénée à 110 vol est sans action.

Il est sensible aux halogènes. En solution saturée dans le sulfure de carbone, l'iode est sans action, mais à l'état solide et à chaud $In(PS_2)_2$ est détruit en donnant un résidu blanc cristallin et un distillat liquide violet. L'eau de brome et le brome liquide le détruisent en laissant un résidu blanc. L'addition d'eau oxygénée à l'eau de brome permet de le dissoudre totalement et rapidement. C'est par ce procédé que nous avons obtenu sa solubilisation pour doser ses constituants. L'action du brome vapeur conduit à un liquide violet d'odeur très aromatique et un résidu blanc cristallisé comme dans le cas de l'iode. Les équations d'halogénolyse

sont en cours d'étude. L'ammoniaque et la potasse à 40 % l'attaquent à chaud avec dépôt d'hydroxyde d'indium $In(OH)_3$.

$In(PS_2)_2$ chauffé sous une pression de 10^{-3} mm de mercure est stable jusque vers 650°C. A 750°C, il se dissocie en donnant du sesquisulfure d'indium In_2S_3 et un sulfure de phosphore de formule P_4S_5 :

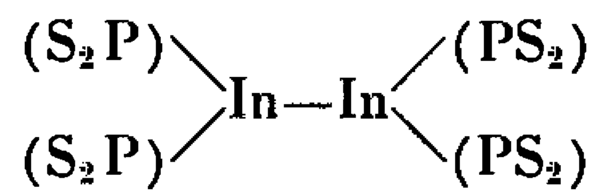


$$2\,In(PS_2)_2 \xrightarrow{750\,°C} P_4S_5 + In_2S_3.$$

Le sulfure de phosphore constitue le distillat qui se dépose dans la zone froide pendant la thermolyse. Sa formule a été établie par analyse chimique. D'autre part, nous l'avons synthétisé en chauffant les éléments dans une ampoule de silice scellée sous vide. Le produit de synthèse et le distillat ont le même point de fusion qui est de 224 ± 1°C. Ils ont également le même diagramme de Debye et Scherrer. Le sulfure de phosphore P_4S_5 a été découvert par Boulouch ([3]) en 1904 et sa structure cristalline décrite par S. Van Houten et E. H. Wiebenga ([4]) en 1957.

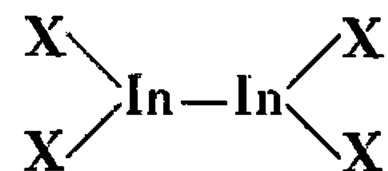
Le composé $In(PS_2)_2$ est également très stable par chauffage à l'air libre et le remplacement du soufre par l'oxygène ne commence que vers 650°C.

Nous proposons la formule développée suivante correspondant à la forme dimère $[In(PS_2)_2]_2$



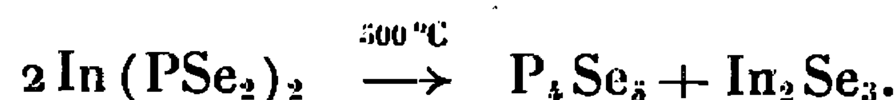
Cette formule développée rend compte de la trivalence de l'indium, contrairement à la formule brute monomère. Notons que la liaison directe indium-indium figure aussi dans la structure cristalline du sulfure d'indium In_2S_2. Schubert et coll. ([5]) ont montré que ce sulfure possède le type cristallin de Hg_2Cl_2 et admet un groupement tétravalent di-indium.

L'existence de ce groupement est également admise dans la structure des halogénures complexes d'indium In_2X_4, soit



L'analogie entre la formule développée que nous proposons pour $[In(PS_2)_2]_2$ et celles des halogénures complexes laisse apparaître la monovalence des groupements (PS_2) ainsi que nous l'avions envisagée dans un travail antérieur ([6]).

L'homologue sélénié $In(PSe_2)_2$, avec une stabilité moins grande, présente les mêmes propriétés que le composé soufré. Ainsi l'acide nitrique fumant l'attaque à chaud alors qu'il est sans action sur $In(PS_2)_2$. La thermolyse démarre vers 500°C et le mécanisme de dissociation est analogue :



$$2\,In(PSe_2)_2 \xrightarrow{500\,°C} P_4Se_5 + In_2Se_3.$$

Ce séléniure de phosphore est orange sous faible couche, brunâtre en grand dépôt. Il est plus labile que le sulfure correspondant. Par analogie au composé soufré, nous proposons une formule brute dimère $[In(PSe_2)_2]_2$ et une formule développée du même type.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) A. Weiss et H. Schafer, *Z. Naturforsch.*, 18 B, 1963, p. 81-82.
(2) A. Weiss et H. Schäfer, *Naturwiss.*, 47, 1960, p. 495.
(3) R. Boulouch, *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 363.
(4) S. Van Houten et E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 156.
(5) Schubert, Dorre et Gunzel, *Naturwiss.*, 41, 1954, p. 448.
(6) J. Kamsu Kom, *Thèse*, 1964 (C); *Annales de Chimie*.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Abidjan.*)

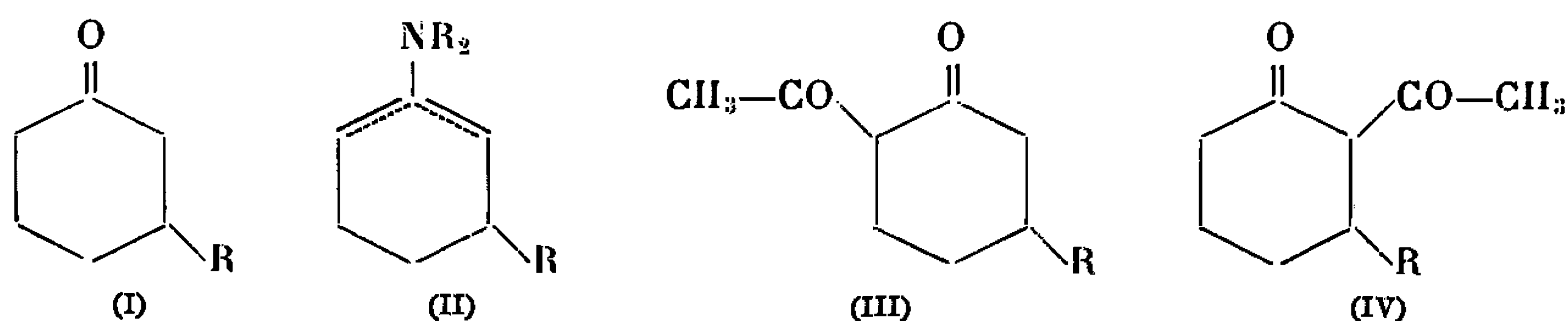
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acylation des alcoyl-3 cyclohexanones.* Note (*) de MM. **Gérard Descotes** et **Yvon Quérou**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'acylation des énamines des alcoyl-3 cyclohexanones (I) par le chlorure d'acétyle conduit à un mélange de β-dicétones isomères (III) et (IV). L'influence du substituant sur les pourcentages des isomères est précisée.

L'obtention d'aminoacide substitué à partir d'acétyl-2 cyclohexanone selon [1] pouvait être généralisée avec les alcoyl-3 cyclohexanones. En vue d'orienter éventuellement la fixation du groupe acétyle comme dans le cas des alcoyl-2 cyclohexanones, l'acylation a été réalisée sur les énamines (II) des alcoyl-3 cyclohexanones (I).

Les structures des énamines (II) sont mal connues. Seule l'énanine de la méthyl-3 cyclohexanone (I; $R = CH_3$) a été récemment utilisée [2]. L'étude R. M. N. des énamines (II) ne permet pas d'estimer les pourcentages des isomères de position. Les figures des protons éthyléniques sont complexes et indiquent seulement la présence d'un mélange. Les constantes physiques des énamines (II) non séparables par chromatographie en phase vapeur sont résumées dans le tableau I pour différentes amines : pyrrolidine ($R_2 = C_4H_8$), morpholine ($R_2 = C_4H_8O$) et pipéridine ($R_2 = C_5H_{10}$).

TABLEAU I.



(II).	R_2.	É (°C/mm Hg).	n_D^{25}.	Rdt %.
$R = CH_3$	C_4H_8	85/1	1,511 4	89
	C_4H_8O	130/15	1,503 0	85
	C_5H_{10}	140/27	1,504 8	74
$R = C_6H_5$	C_4H_8	168/2,5	1,573 6	83
	C_4H_8O	156/1	1,559 2	79
	C_5H_{10}	180/3,8	1,558 5	60
$R = C(CH_3)_3$	C_4H_8	114/2	1,507 8	84
	C_4H_8O	134/3	1,502 0	78
	C_5H_{10}	122/1,2	1,502 8	81

L'acylation des énamines (II) obtenues conduit à un mélange de β-dicétones (III) et (IV) séparables par chromatographie en phase vapeur (Apiezon L). L'examen du tableau II montre une *nette prédominance de l'isomère* (III) dans le mélange réactionnel. Cette prédominance s'accentue

avec la grosseur du substituant R puisque avec le groupe tertiobutyle, seul l'isomère (III) est décelé à partir de l'énamine [II; $R = C(CH_3)_3$; $R_2 = C_4H_8$].

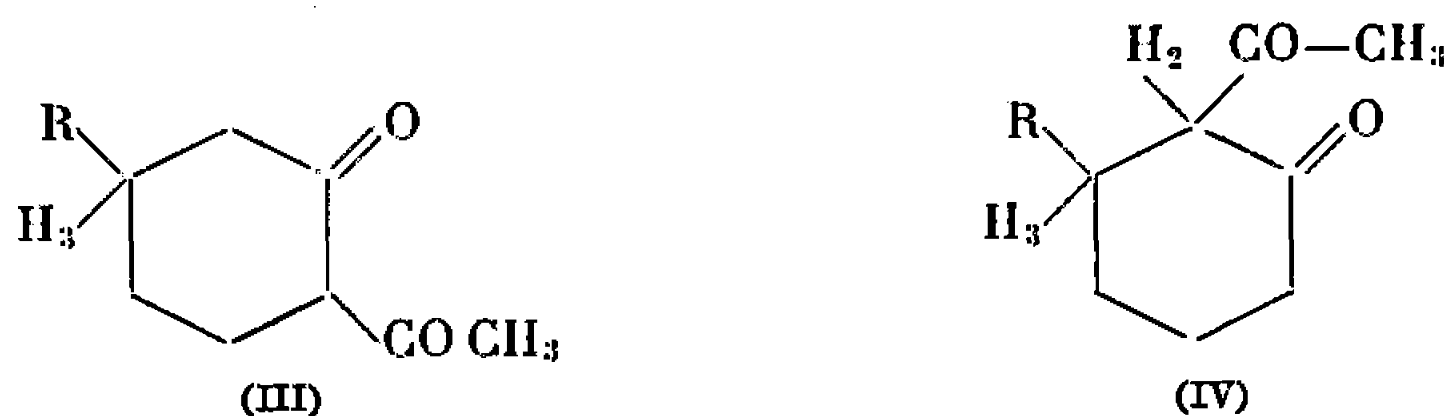
TABLEAU II.

Énamines (II).	β-dicétones R.	% (III).	% (IV).	Rdt global %.
$R_2 = C_4H_8$	CH_3	78	22	48
$R_2 = C_4H_8O$	CH_3	78	22	59
$R_2 = C_5H_{10}$	CH_3	77	23	71
$R_2 = C_4H_8$	C_6H_5	72	28	49
$R_2 = C_4H_8O$	C_6H_5	61	39	49
$R_2 = C_5H_{10}$	C_6H_5	56	44	32
$R_2 = C_4H_8$	*t*-Bu	100	–	35
$R_2 = C_4H_8O$	*t*-Bu	92	8	36
$R_2 = C_5H_{10}$	*t*-Bu	88	12	43

Les structures des β-dicétones (III) et (IV) sont établies par R. M. N. et par des réactions d'ouverture alcaline :

a. Le tableau III indique les principaux résultats des spectres R. M. N. réalisés à 60 Mc/s et exprimés en $\delta.10^{-6}$ (CCl_4). Sans préciser la position des doubles liaisons des formes énoliques de (III) et (IV) actuellement en cours d'étude, on peut déjà remarquer que les β-dicétones (IV) ne sont pas entièrement énolisées et que, dans ce cas, les substituants R et acétyle se situeraient préférentiellement en positions diéquatoriales ($J_{H_2} = 10$ c/s). Cette observation a été signalée récemment dans l'acylation des stéroïdes [3] :

TABLEAU III.

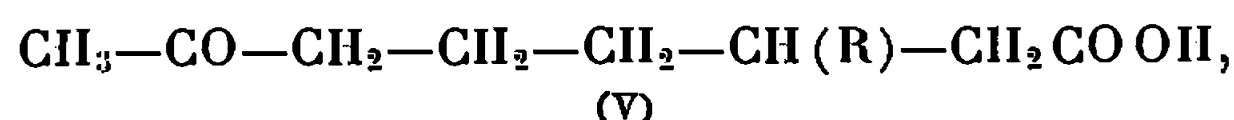


β-dicétones.	δ (R.10⁻⁶).	c/s.	δ (CH_3.10⁻⁶).	δ (OH.10⁻⁶) énol.	% énol.	δ (H_2).	c/s.	δ (H_3).
(III); R = CH_3....	1,02 (d)	5	2,09e	15,71	100	–	–	–
(IV); R = CH_3....	0,94 (d) 1,11 (d)	6,5 7	2,08 2,12e	16,11	60	3,03 (d)	10	–
(III); R = C_6H_5...	6,95 (s)	–	1,98e	15,42	100	–	–	–
(IV); R = C_6H_5...	6,95 (s)	–	1,71e	15,84	100	–	–	3,79 (*t*) J = 4 c/s
(III); R = *t*-Bu....	0,90 (s)	–	2,02e	15,49	100	–	–	–
(IV); R = *t*-Bu....	0,83 (s) 0,87 (s) 0,91 (s)	– – –	2,17 – –	16,05	15	3,46 (d)	7	–

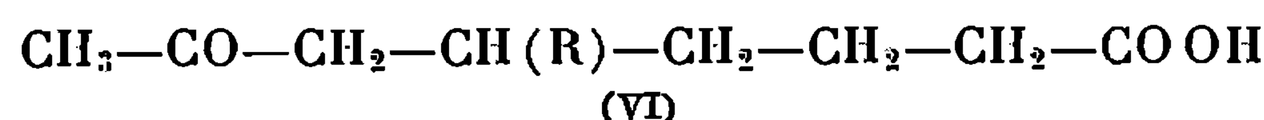
s, singlet; d, doublet; t, triplet; e, forme énolique.

b. Par voie chimique, il est possible d'isoler par coupure alcaline des β-dicétones (III) et (IV) les acides cétoniques (V) et (VI) précédemment décrits [4] ou identifiés par leurs esters méthyliques. Enfin, la réduction

des acides cétoniques (V) et (VI) conduit aux acides saturés (VII) et (VIII) déjà cités ([5]) pour certains d'entre eux ($R = CH_3$).



$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CH(R)—CH_2COOH,$$
(V)



$$CH_3—CO—CH_2—CH(R)—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$$
(VI)



$$CH_3—(CH_2)_4—CH(R)—CH_2—COOH$$
(VII)



$$CH_3—CH_2—CH_2—CH(R)—(CH_2)_3—COOH$$
(VIII)

Les constantes physiques de ces acides et de leurs esters seront publiées dans un prochain Mémoire.

En conclusion, l'acylation des énamines des alcoyl-3 cyclohexanones permet de montrer une nette orientation de l'attaque électrophile en position para par rapport au substituant. Cette orientation est accentuée dans le cas des cétones encombrées. L'énolisation, totale pour les alcoyl-3 acétyl-6 cyclohexanones (III) n'est que partielle pour les alcoyl-3 acétyl-2 cyclohexanones (IV).

(*) Séance du 7 novembre 1966.

([1]) J. Charles et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 102.
([2]) S. Hünig et M. Salzwedel, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 823.
([3]) M. Gorodetsky, E. Levy, R. D. Youssefyeh et Y. Mazur, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2039.
([4]) G. Leser, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1901, p. 196.
([5]) R. Helg, F. Zobrist, A. Lauchenauer, H. Brack, A. Caliezi, D. Stauffacher et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1269.

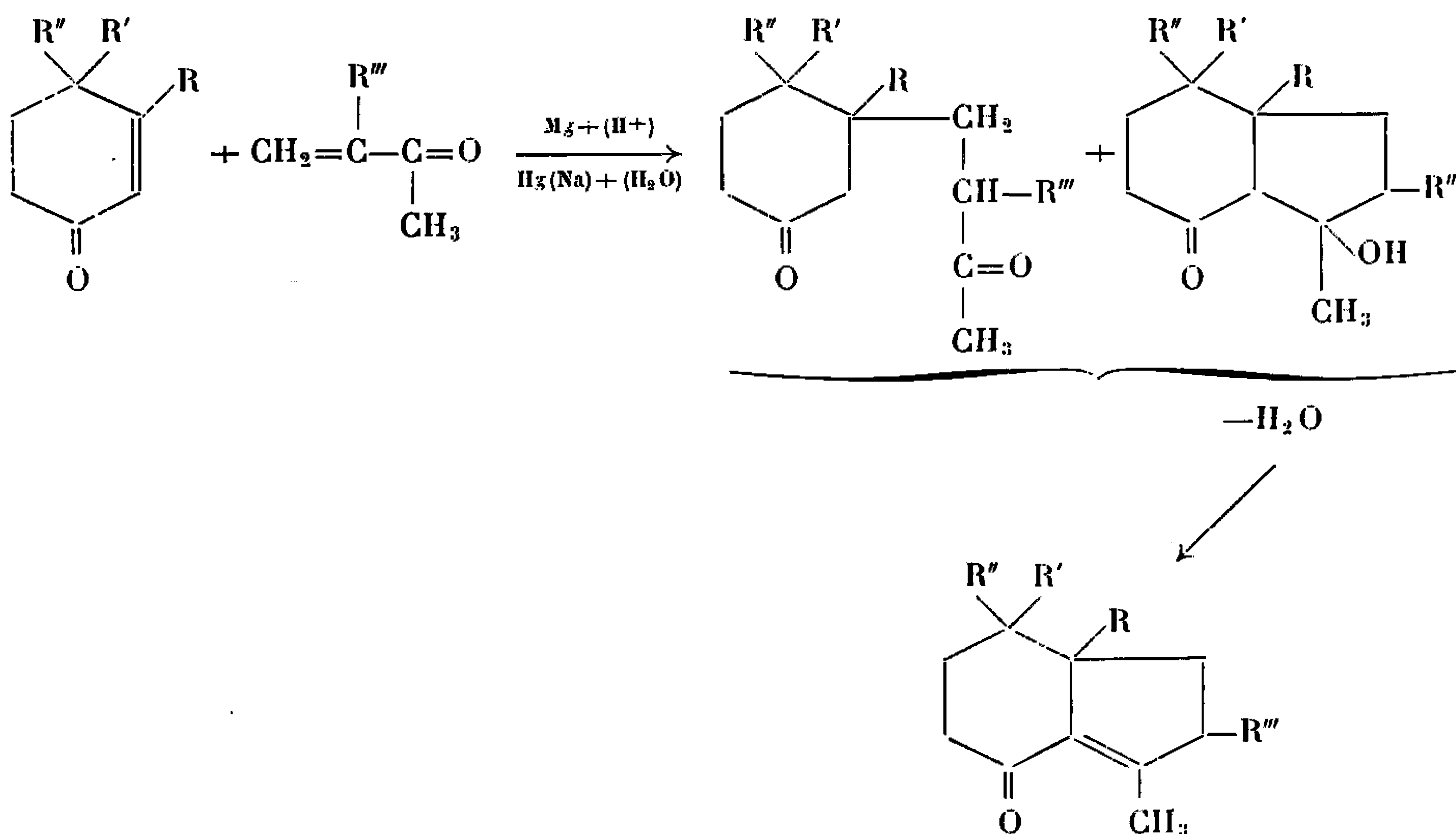
(*Laboratoire de Chimie organique II,*
E.S.C.I.L., 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e, *Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse $\Delta^{(3,9)}$-hydrindène-ones-4 et d'hydrindanones-4.* Note (*) de Mme **Feiga Weisbuch**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrogénation catalytique des $\Delta^{(3,9)}$-hydrindène-ones-4, diversement substituées, obtenues par réduction par voie chimique de cyclohexène-2-ones et de composés carbonylés α, β-éthyléniques, conduit à la synthèse des hydrindanones-4 correspondantes.

La méthode de réduction duplicative, par voie chimique, d'un mélange de la diméthyl-4.4 cyclohexène-2-one et de la méthylvinyleétone [utilisée pour la synthèse de la triméthyl-3.7.7 $\Delta^{(3,9)}$-hydrindène-one-4 (1)] a été appliquée à des mélanges de cyclohexène-2-ones, diversement substituées et de méthylvinyl ou méthylisopropénylcétone.

Nous avons pu ainsi synthétiser une série d'ε -dicétones, d'hydrindanol-3 ones-4 et de $\Delta^{(3,9)}$-hydrindène-ones-4 correspondantes selon le schéma

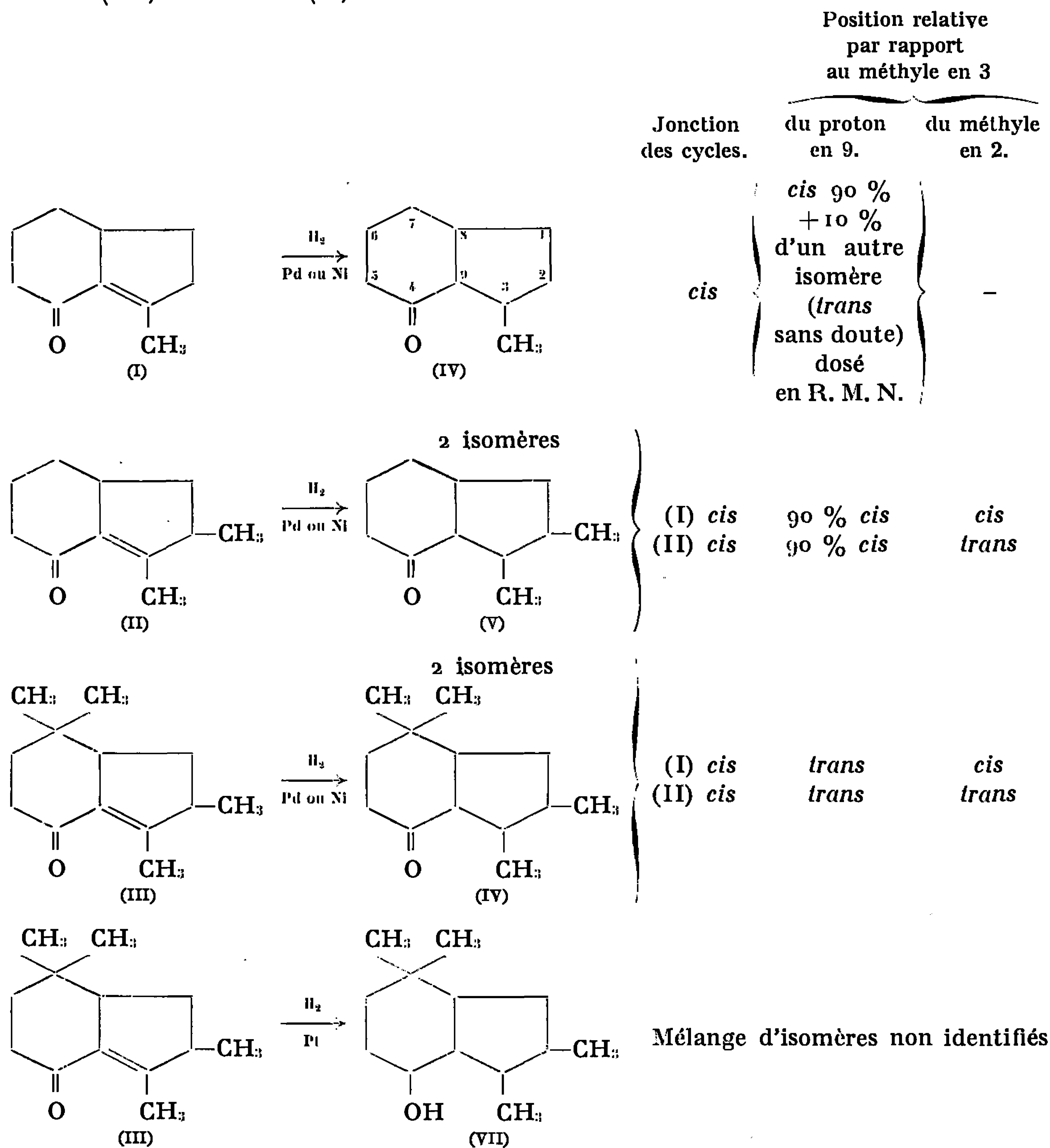


(I) R = H, R', R'' = H, R''' = H ou CH_3.
(II) R = CH_3, R', R'' = H, R = H ou CH_3.
(III) R = H, R', R'' = CH_3, R = H ou CH_3.

Seule la méthyl-3 cyclohexène-2-one ne nous a pas encore permis d'isoler de produits de réduction duplicative mixtes en quantité suffisante pour étudier leur structure.

Les structures des différents produits obtenus ont été établies par voies chimiques et spectrographiques : infrarouge, ultraviolet, résonance magnétique nucléaire et de masse [(1), (2)].

L'hydrogénation catalytique des hydrindène-ones a conduit à la synthèse d'une série d'hydrindanones-4 et d'hydrindanols-4 ([2]), dont seul le premier terme (IV) est connu ([11]).



La méthyl-3 hydrindanone-4 (IV) présente un seul pic en chromatographie en phase vapeur, qui résulte de l'isomère le plus abondant; elle donne une seule semicarbazone [F 208-210°, paillettes brillantes (alcool + eau)] ([3]).

Nous pensons avoir obtenu comme isomère prépondérant, par hydrogénation en milieu neutre, l'isomère dont la jonction des cycles est en *cis* [([4]), ([5]), ([6])].

L'hydrogénation catalytique dans les mêmes conditions, de la $\Delta^{(3.9)}$-hydrindène-one-4, synthétisée par réduction d'un mélange de cyclo-

hexène-2-one et d'acroléine (2), nous a conduit, en effet, à la *cis*-hydrindanone-4, connue [(7), (8)].

Une étude des effets de solvants ($CDCl_3$, C_6H_6, C_5H_5N) sur les spectres de R. M. N. de nos hydrindanones, nous a permis d'établir la stéréochimie du proton de jonction en 9 (en α du carbonyle) et la position du méthyle en 3 par rapport à ce proton.

Pour la diméthyl-2.3 hydrindanone-4 (V), nous avons séparé deux isomères dont les spectres de R. M. N. diffèrent dans la région des déplacements des protons des méthyles.

Le doublet du méthyle-2 est situé à 0,92 et 1,03 p.p.m. pour l'isomère *cis* et à 1,08 et 1,22 p.p.m. pour l'isomère *trans*, conformément aux observations faites sur les *cis* et *trans*-tétraméthyl-2.2.4.5 dioxolanes (10) et sur les *cis* et *trans*-diméthyl-4.5 formyl-1 cyclopentènes (9).

Il en est de même pour la tétraméthyl-2.3.7.7 hydrindanone-4 (VI) dont nous avons pu séparer les deux isomères : *cis* et *trans*.

La méthode citée [(1), (2)] apparaît donc comme un moyen d'accès général au *cis*-hydrindanones-4 et aux substances dérivées.

Elle est intéressante dans la mesure où ces substances sont peu connues et présentent un intérêt en synthèse.

Les constantes, les données physicochimiques et les détails expérimentaux seront donnés dans un autre recueil.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) J. Wiemann et F. Weisbuch, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1486. Nous sommes revenus pour cette publication à la numérotation la plus couramment utilisée.

(2) F. Weisbuch, *Thèse d'État*, Paris, 10 mai 1966.

(3) Grâce à M. Conia, nous avons pu comparer le spectre R. M. N. de notre méthyl-3 hydrindanone-4 (IV) avec celui d'un échantillon de méthyl-3 hydrindanone-4 *cis* (10) et confirmer encore que l'hydrogénation conduit à l'isomère dont la jonction des cycles est en *cis* (note ajoutée à la correction des épreuves).

(4) V. Prelog et M. Zimmerman, *Helv. Chem. Acta*, 32, 1949, p. 2390.

(5) W. G. Dauben, J. W. Mc Farland et J. B. Rogan, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 297.

(6) V. F. Koutcherov et E. P. Serebrkiaov, *J. Obch. Chim.*, 32, 1962, p. 426.

(7) J. W. Huckel et E. Goth, *Chem. Ber.*, 67, 1934, p. 2104.

(8) Y. Le Goffic, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2250.

(9) J. Chuche et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 567.

(10) F. A. L. Anet, *J. Amer Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 747.

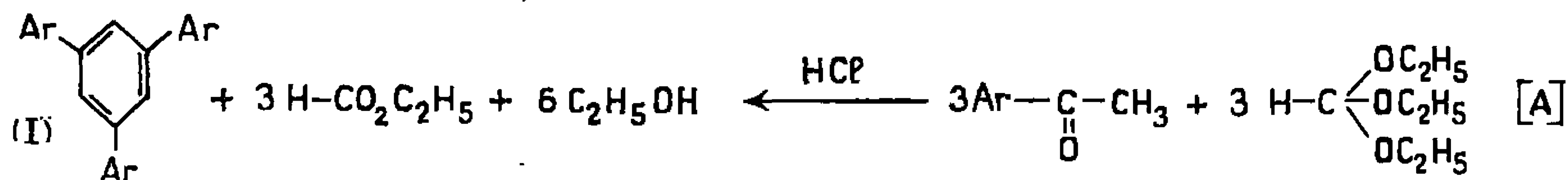
(11) F. Rouessac. P. Beslin et Y. M. Conia, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3319.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analogues hétérocycliques des triaryl*-1.3.5 *benzènes.* Note (*) de MM. NGUYEN P. BUU-HOÏ, PIERRE JACQUIGNON, FRANÇOIS PÉRIN et Mlle MARTINE DELCEY, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode de Wirth, Kern et Schmitz pour la préparation des triaryl-1.3.5 benzènes à partir des aryl méthyl cétones a été appliquée avec succès à la synthèse d'analogues hétérocycliques oxygénés ou soufrés de ces triarylbenzènes, tels que le tri (thiényl-2)-1.3.5 benzène et le tri (coumaronyl-2)-1.3.5 benzène ; certaines propriétés de ces corps ont été examinées.

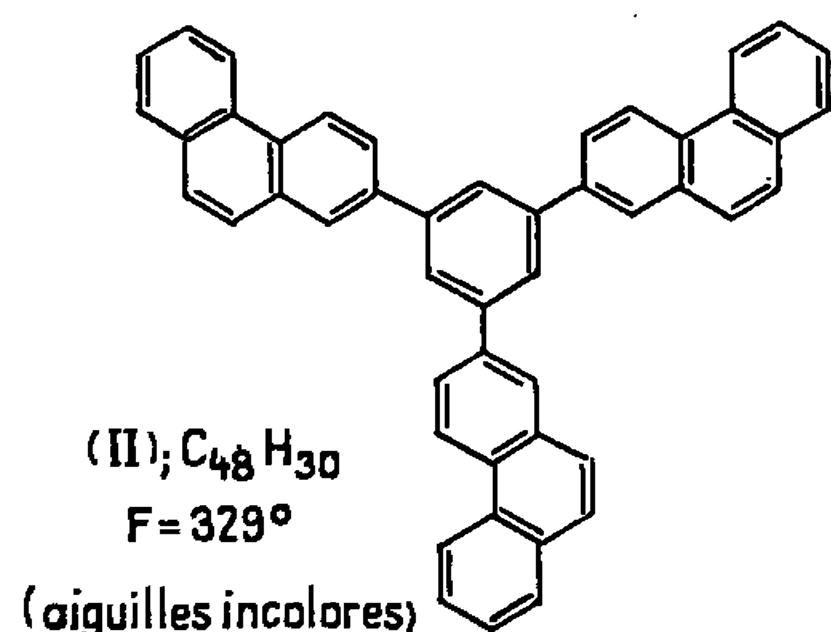
Les triaryl-1.3.5 benzènes (I) constituent une catégorie d'hydrocarbures particulièrement intéressants, tant au point de vue des circonstances de leur formation (1) qu'à celui de leurs propriétés physiques et chimiques (encore mal connues). Notre désir de mieux nous familiariser avec ces corps provient en outre de la possibilité de présence d'une activité cancérogène chez certains composés de ce type : si une telle propriété, signalée chez le triphényl-1.3.5 benzène, n'a pas été confirmée par la suite (2), des travaux plus récents semblent indiquer qu'un hydrocarbure plus condensé de ce type, le trixényl-1.3.5 benzène (I; Ar = $—C_6H_4—C_6H_{5(p)}$), pourrait posséder une activité oncogène plus certaine (3). Nous nous sommes

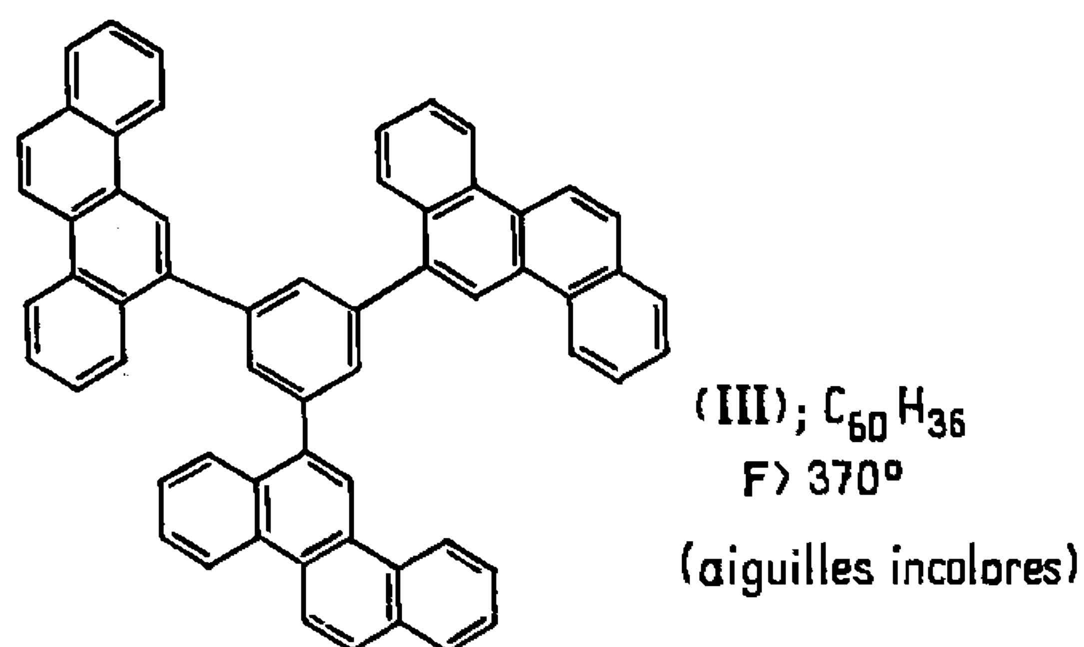


donc intéressés à la préparation de certaines molécules de type (I), et notamment d'analogues hétérocycliques oxygénés, soufrés et azotés de ces triarylbenzènes. Jusqu'à présent, de tels composés hétérocycliques n'étaient pas connus, sans doute parce que les méthodes classiques de cyclisation de l'acétophénone en triphényl-1.3.5 benzène [chauffage à haute température (1), traitement par le chlorure de zinc (4), etc.] sont difficilement applicables aux analogues hétérocycliques de l'acétophénone, lesquels sont souvent fragiles vis-à-vis des agents de condensation susmentionnés. Récemment, Wirth, Kern et Schmitz (5) ont proposé une méthode nouvelle de préparation des triaryl-1.3.5 benzènes, basée sur la facilité de trimérisation des diéthylcétals des aryl méthyl cétones sous l'action du gaz chlorhydrique, et consistant à traiter par ce dernier réactif un mélange d'orthoformiate d'éthyle et de la cétone appropriée (réaction A).

Après avoir constaté que cette méthode commode présente un grand caractère de généralité [nous avons pu préparer ainsi, sans difficultés et avec de bons rendements une série de triaryl-1.3.5 benzènes compliqués

tels que le *tri* (*phénanthryl*-2)-1.3.5 *benzène* (II) ou le *tri* (*chrysényl*-6)-1.3.5 *benzène* (III)], nous l'avons appliquée avec succès à plusieurs analogues



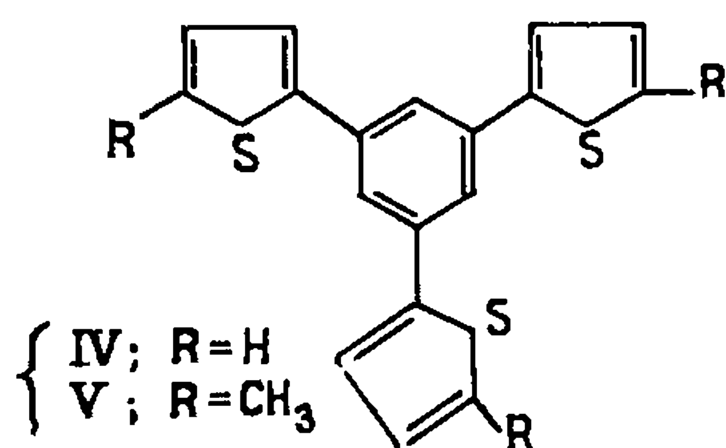


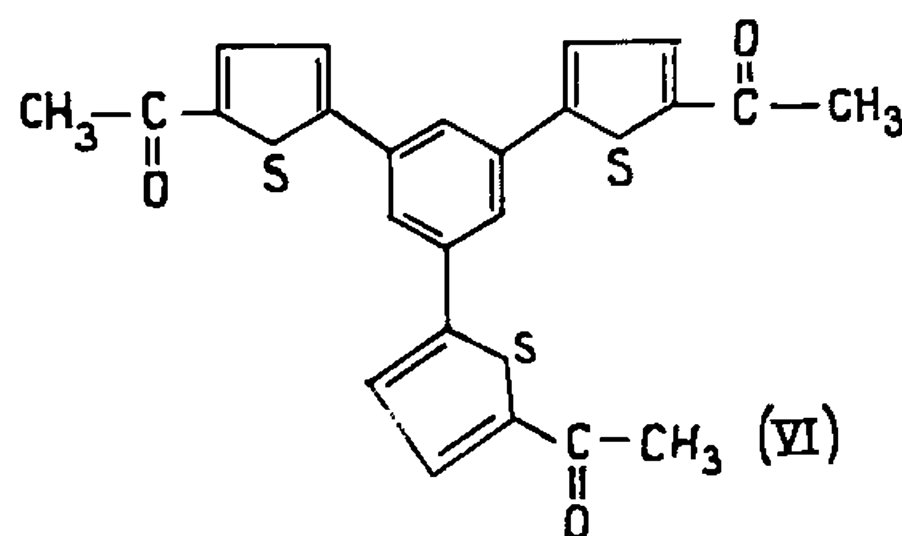
hétérocycliques de l'acétophénone. Voici quelques exemples de composés nouveaux ainsi obtenus avec environ 50 à 60 % de rendement :

a. *Tri* (*thiényl*-2)-1.3.5 *benzène* (IV); préparé en faisant passer pendant 1 h un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acétyl-2 thiophène (0,05 mol) et d'orthoformiate d'éthyle (0,076 mol) dans du benzène anhydre (100 cm^3), ce composé est purifié par distillation sous vide ($É_{10}$ 296-298°), puis par cristallisation dans le cyclohexane, ce qui fournit des prismes incolores, F 158° ($C_{18}H_{12}S_3$, calculé %, C 66,6; H 3,7 et S 29,7; trouvé %, C 66,4; H 3,8 et S 29,8). Ce composé donne avec l'acide picrique un complexe d'addition orangé, qui se dissocie dans l'éthanol.

b. *Tri* (*méthyl*-5 *thiényl*-2)-1.3.5 *benzène* (V); obtenu de façon analogue à partir de l'acétyl-2 méthyl-5 thiophène, ce composé est purifié, d'abord par distillation ($É_{15}$ 310-311°), puis par cristallisation dans le cyclohexane, ce qui fournit des aiguilles incolores, F 141° ($C_{21}H_{18}S_3$, calculé %, C 68,8 et H 5,0; trouvé %, C 68,8 et H 5,0). Avec l'acide picrique en milieu éthanol, on obtient un *monopicrate*, cristallisant de l'éthanol en touffes d'aiguilles rouge orangé, F 169° (décomp. > 152°) ($C_{27}H_{21}O_7N_3S_3$, calculé %, N 7,2; trouvé %, N 7,4); de même, avec *l'anhydride tétrachlorophtalique*, le composé (V) fournit, en milieu acide acétique, un *complexe d'addition* cristallisant sous forme d'aiguilles orangées, F 172°.

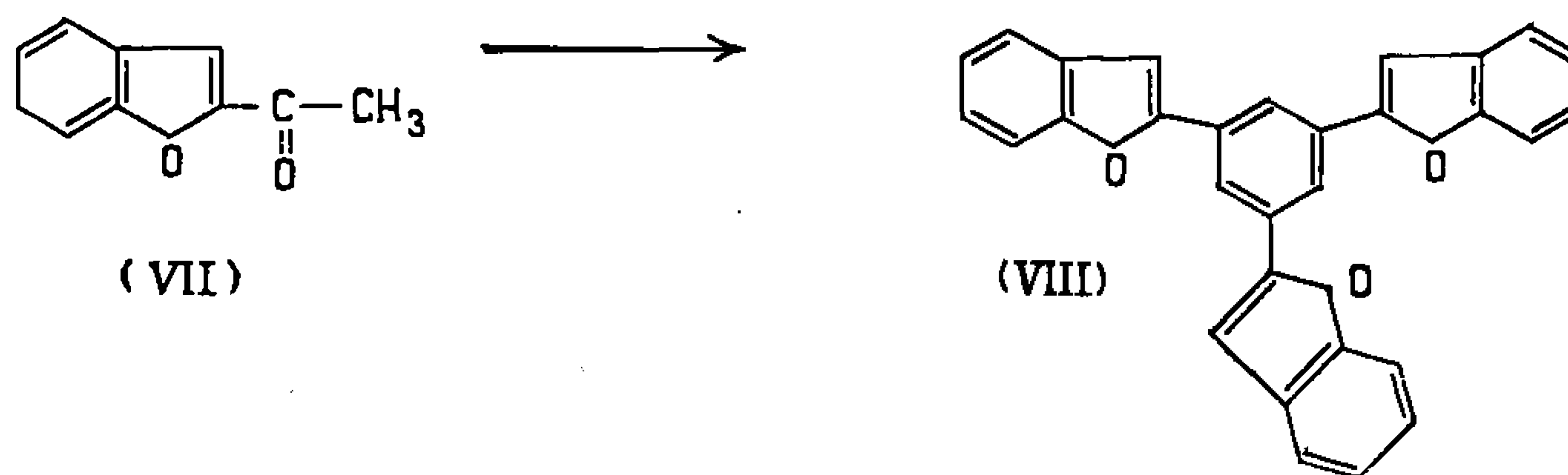
c. *Tri* (*coumaronyl*-2)-1.3.5 *benzène* (VIII); obtenu à partir de l'acétyl-2 coumarone (VII), ce composé précipite de la liqueur benzénique en fin de réaction. Après essorage, lavage à l'ammoniaque diluée et à l'eau,





puis recristallisation dans le benzène, on obtient de beaux prismes sensiblement incolores, sublimables vers 255°, et fondant à 286° ($C_{30}H_{18}O_3$, calculé %, C 84,5; H 4,3 et O 11,2; trouvé %, C 84,4; H 4,4 et O 11,2); le *picrate* rouge, obtenu en solution benzénique, se dissocie facilement, et ne peut être recristallisé.

La facilité avec laquelle ces divers analogues hétérocycliques de triaryl-1.3.5 benzènes peuvent être obtenus ouvre la voie à de nombreuses possibilités de synthèses. Par exemple, à partir du tri (thiényl-2)-1.3.5 benzène (IV), on peut préparer des *dérivés trisubstitués symétriques* tels que le *tri (acétyl-5 thiényl-2)-1.3.5 benzène* (VI), que nous avons obtenu de la façon suivante : à une solution de 2 g du composé (IV) et 2 g de chlorure d'acétyle dans 20 cm^3 de chlorure de méthylène anhydre, on ajoute par petites portions et en agitant, 4,8 g de chlorure stannique (il se forme rapidement un précipité vert). Après quelques heures de repos à température ordinaire, on décompose par de l'acide chlorhydrique dilué et glacé, sépare la couche organique, la lave à l'eau, la sèche sur SO_4Na_2, évapore le solvant, et cristallise plusieurs fois le résidu dans l'éthanol; on aboutit ainsi à la *tricétone* (VI), qui se présente sous forme de microcristaux beiges, F 198° (décomp. > 180°) ($C_{24}H_{18}O_3S_3$, calculé %, C 64,0; H 4,0 et S 21,4; trouvé %, C 63,9; H 4,0 et S 21,6).



Signalons enfin quelques échecs enregistrés au cours de nos essais de généralisation de la réaction de Wirth, Kern et Schmitz à la série des cétones indoliques et à celle des cétones pyridiniques : malgré plusieurs essais, nous n'avons pu faire entrer en réaction ni l'acétyl-3 indole, ni l'acétyl-2 pyridine; la raison de ces échecs sera examinée plus tard.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) C. Engleb et H. E. Berthold, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 7, 1874, p. 1123.
(2) *Cf.* W. E. Bachmann, J. W. Cook, A. Dansi, C. G. M. De Worms, G. A. D. Haslewood, C. L. Hewett, E. Kennaway et A. M. Robinson, *Proc. Roy. Soc. London*, 123, [B], 1937, p. 343.
(3) H. Dannenberg, *Zeitschr. für Krebsforsch.*, 63, 1960, p. 102.
(4) C. Engler et L. Dengler, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 1444.
(5) H. O. Wirth, W. Kern et E. Schmitz, *Die makromolekulare Chemie*, 68, 1963, p. 69.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles*
du Centre National de la Recherche Scientifique,
Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse d'indoles et d'aminocétones par déshydrogénation catalytique de* N-*alcoyl* N-*aryl amino*-1 *propanols*-2. Note (*) de MM. **Alain Verdier**, **Jacques Bonnet** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

La déshydrogénation catalytique d'aminoalcools à fonctions alcool secondaire et amine tertiaire se fait quantitativement sur cuivre ou sur nickel de Raney; elle conduit principalement aux indoles et aux aminocétones correspondantes. Pour ces dernières, des isomères de rotation du même type que ceux observés dans les cétones α-halogénées ont pu être mis en évidence par spectrophotométrie infrarouge.

Il a été montré par l'un d'entre nous ([1]) que la déshydrogénation catalytique des N-alcoyl N-aryl amino-2 éthanols ne conduit pas aux aminoaldéhydes mais à des produits de leur cyclisation (principalement les indoles N-substitués).

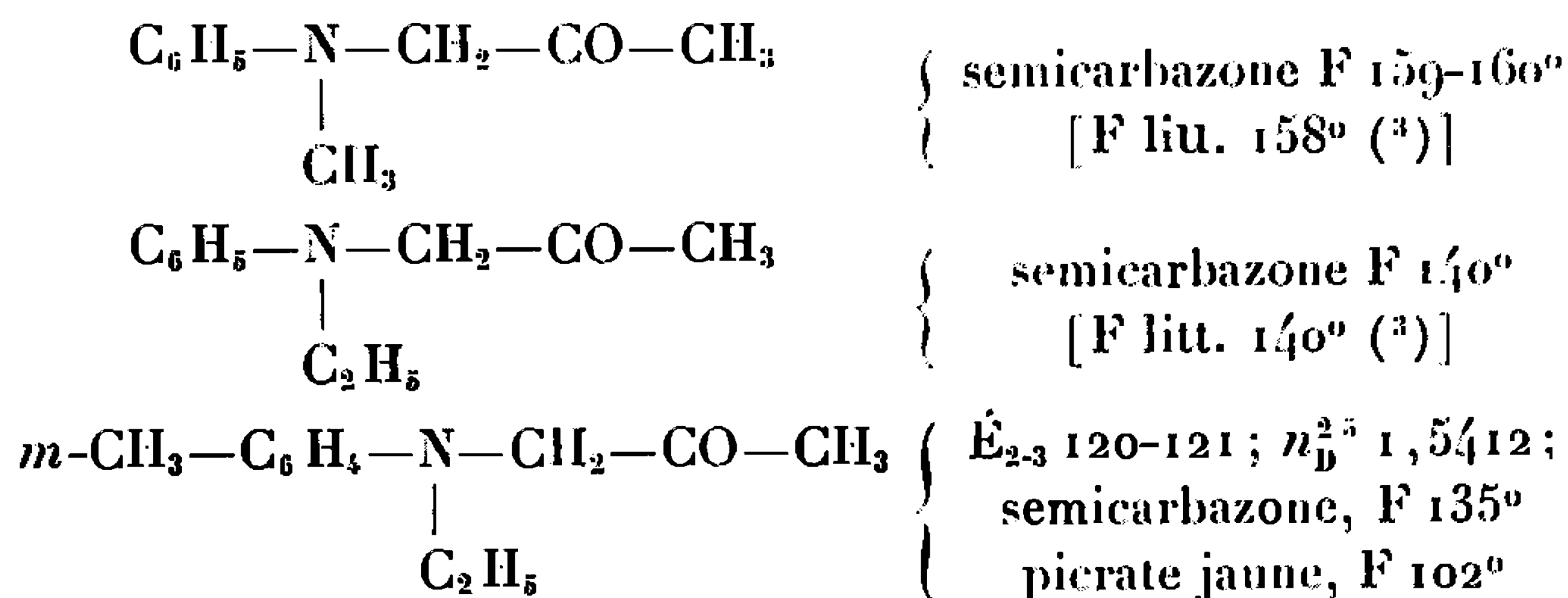
L'étude de la déshydrogénation des homologues à fonction alcool secondaire a été réalisée sur deux catalyseurs : poudre de cuivre et nickel de Raney ([2]).

La poudre de cuivre déshydrogène quantitativement les N-alcoyl N-aryl amino-1 propanols-2 et conduit à un mélange d'aminocétone et de dérivés indoliques accompagnés de faible quantité d'amine secondaire.

Le nickel, catalyseur plus actif que le cuivre conduit, en plus de ces composés, à un mélange d'anilines N-substituées provenant vraisemblablement d'une hydrogénolyse des liaisons C—C et C—N de l'aminoalcool. De plus, par chromatographie en phase gazeuse, on peut identifier le méthane (25 % environ) dans les gaz de déshydrogénation.

On sépare l'aminocétone de l'indole par la technique de Janetsky, Verkade et Lieste ([4]).

1. Aminocétones. — Nous avons ainsi pu préparer les aminocétones suivantes :



Ce dernier composé n'avait pas été décrit dans la littérature. Le spectre de R. M. N. de cette aminocétone présente entre $\delta = 6$ p.p.m. et $\delta = 7$ p.p.m. les quatre protons aromatiques; CH_2 en α du carbonyle : singulet

à 2,68 p.p.m.; *m*-CH_3 : singulet à 2,21 p.p.m.; CH_3 en α du $\rangle C=O$: singulet à 1,95 p.p.m.; le CH_2 du groupement éthyle donne un quartet centré à $\delta = 3,30$ p.p.m. ($J = 7$ c/s) et le CH_3 un triplet centré à 1,09 p.p.m. ($J = 7$ c/s).

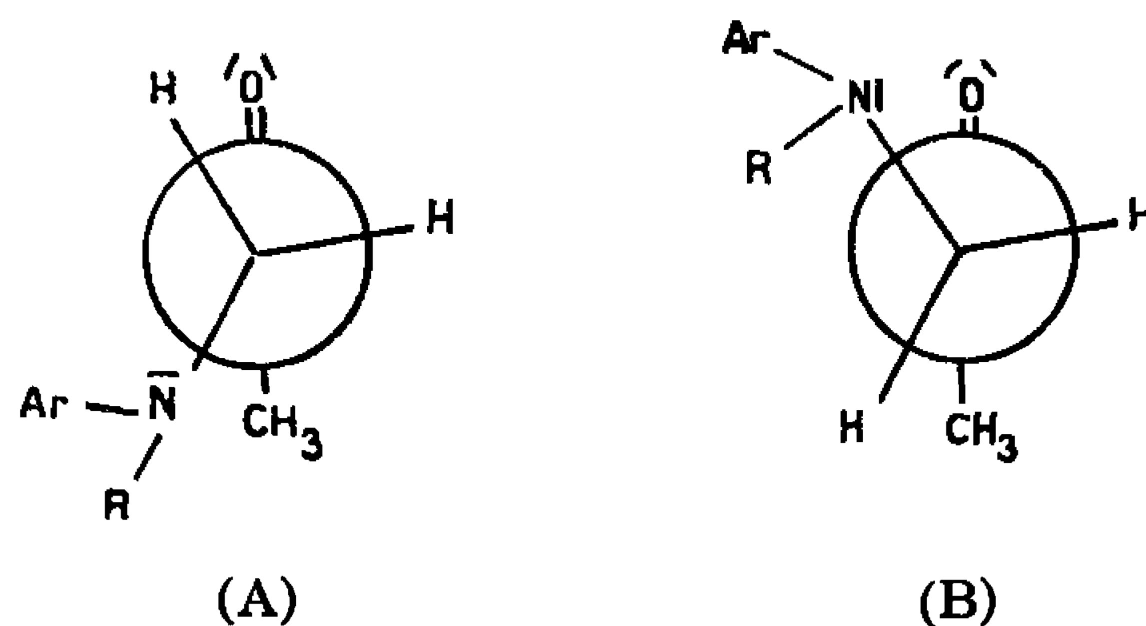
Analyse de la semicarbazone $C_{13}H_{20}N_4O$: calculé %, C 62,88; H 8,12; N 22,56; trouvé %, C 62,85; H 8,32; N 22,34.

Les trois aminocétones présentent en infrarouge, à l'état pur, deux bandes d'élongation, $\nu(C=O)$ à 1710 (A) et 1728 cm^{-1} (B), d'intensités comparables. L'intensité varie en fonction du solvant, mais, pour un solvant donné, ne varie pas en fonction de la concentration ($I_A/I_B = 1,5$ dans CCl_4).

Le dédoublement de la bande C=O dans des α-aminocétones a été mis en évidence pour la première fois par Cromwell, Bambury et Adelfang en 1960 [5] pour des α-pyrolidino et α-morpholino acétophénones.

Les auteurs purent attribuer ce dédoublement à des isomères de rotation du même type que ceux observés dans le cas de la chloroacétone [6] et de la dichloro-1.3 acétone [7].

Pour les trois aminocétones que nous avons étudiées, il semble également exister des isomères de rotation (la bande de fréquence 1728 cm^{-1} correspondant à la forme la plus polaire B).



(A) (B)

Nous pouvons alors penser que le remplacement d'un groupement aryle par un groupe cyclohexyle va modifier l'intensité relative de ces deux bandes. En effet, le doublet de l'azote n'étant plus conjugué avec le noyau benzénique, la forme B dans les dérivés cyclohexaniques sera très défavorisée du fait de la forte répulsion des atomes d'oxygène et d'azote. Ceci devra se traduire par une diminution très nette de l'intensité de la bande de fréquence 1728 cm^{-1}. C'est ce qu'on peut vérifier, en particulier dans le cas de la N-méthyl N-cyclohexyl aminoacétone pour laquelle l'intensité de la bande A est environ cinq fois moins forte que celle de B dans CCl_4.

Cette aminocétone a été préparée par l'action de la chloroacétone sur la N-méthyl cyclohexylamine (Rdt 70 %). Les caractéristiques de ce nouveau composé sont les suivantes : $É_2$ 82°; n_D^{30} 1,4617; F 28-30°.

Analyse : $C_{10}H_{19}NO$, calculé %, C 70,96; H 11,31; N 8,27; trouvé %, C 70,75; H 11,21; N 8,20.

Spectre de R. M. N. : CH_2 en α du C=O, singulet à δ = 3,02 p.p.m.; CH_3 en α du C=O, δ = 2,07 p.p.m.; CH_3—N : 2,22 p.p.m.; CH en α de N, multiplet vers 2,30 p.p.m.; CH_2 du noyau : deux massifs entre δ = 1 et δ = 2 p.p.m.

2. Indoles. — Les indoles obtenus par déshydrogénation ont été identifiés par leurs picrates rouges et leur hydrogénation en indolines :

(1) Diméthyl 1.3 indole. Picrate rouge F 141° [F litt. 141-142° (8), 142,5-143°,5 (4)].

L'hydrogénation par Zn + HCl conduit à la diméthyl-1.3 indoline, dont les constantes sont identiques à celles de la littérature.

(2) Méthyl-3 éthyl-1 indole. Picrate rouge F 108° [F litt. 108,5-109°,5 (4); 107-108° (8)].

Par hydrogénation on obtient un composé nouveau : la méthyl-3 éthyl-1 indoline séparée par chromatographie préparative en phase gazeuse : n_D^{25} 1,5404. Picrate jaune F 107-108°.

Analyse du picrate $C_{17}H_{18}N_4O_7$: calculé %, C 52,51; H 4,65; N 14,35; trouvé %, C 52,60; H 4,87; N 14,37.

(3) Avec le N-éthyl N-*m*-tolyl amino-1 propanol-2 on obtient de même un composé indolique $C_{12}H_{15}N$ qui conduit à un picrate rouge brun F 110°.

Analyse du picrate $C_{18}H_{18}N_4O_7$: calculé %, C 53,73; H 4,51, N 13,92; trouvé %, C 53,54; H 4,47; N 13,93.

Nous pensons qu'il s'agit d'un mélange des deux indoles isomères : diméthyl-3.4 éthyl-1 indole et diméthyl-3.6 éthyl-1 indole.

Les spectres de R. M. N. ont été effectués dans CCl_4 sur un appareil « Varian A 60 » (référence interne T. M. S.). Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » modèle 125 grâce à Mme Raymonde Mathis et M. Louis Lafaille.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) A. Lattes, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1960.
(2) A. Verdier, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1966.
(3) J. W. Hagee et H. R. Henze, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 910.
(4) E. F. Janetsky, P. E. Verkade et J. Lieste, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85, 1945, p. 193 et 897.
(5) N. H. Cromwell, R. E. Bambury et J. L. Adelfang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4241.
(6) S. Mizushima, T. Shimanouchi, T. Miyazawa, J. Ichishima, K. Kuratani, I. Nakagawa et N. Shido, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 815.
(7) L. H. Daasch et R. E. Kagarise, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6156.
(8) H. Julia et J. Lenzi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2266.

(*Département de Chimie, Institut National des Sciences appliquées et Laboratoire de Pétroléochimie, Nouvelle Faculté des Sciences, avenue de Rangueil, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des diméthyl-thiazoles vis-à-vis des radicaux libres phényle. Milieu réactionnel non acide.* Note (*) de MM. **Henri J. M. Dou, Gaston Vernin** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité des diméthyl-thiazoles a été étudiée à l'aide de réactions de compétition entre les différents thiazoles et le nitrobenzène. Les valences libres et les coefficients de réactivité comparés de ces thiazoles ne sont pas en accord avec les mêmes données déterminées par calcul. L'importance de l'activation introduite par un groupement méthyle sur un carbone adjacent est mise en évidence, alors que les calculs théoriques ne permettaient pas son appréciation.

A la suite de travaux préliminaires [(1), (2)] concernant la réactivité du cycle thiazolique vis-à-vis des radicaux libres phényle, nous avons entrepris l'étude de la réactivité des diméthyl-2.4 -2.5 -4.5 thiazoles. La source de radicaux utilisée est le peroxyde de benzoyle, la température de réaction est de 110°.

Résultats expérimentaux. — Les diméthyl-thiazoles conduisent par phénylation à l'obtention d'un seul isomère :

diméthyl-2.4 phényl-5 thiazole pour le diméthyle-2.4 thiazole;
diméthyl-2.5 phényl-4 thiazole pour le diméthyl-2.5 thiazole;
diméthyl-4.5 phényl-2 thiazole pour le diméthyl-4.5 thiazole.

Nous n'avons pas mis en évidence, au cours de la phénylation, la formation de benzyl-2 méthyl-5 ni de benzyl-2 méthyl-4 thiazole dans le milieu réactionnel.

Les réactions de compétition entre nitrobenzène et thiazoles fournissent les résultats suivants :

Hétérocycles phénylés.	Phényl-thiazoles obtenus.	Nitrobiphényles obtenus.
Diméthyl-2.4 thiazole............	13	3,3
Diméthyl-2.5 thiazole............	10	6.6
Diméthyl-4.5 thiazole............	6	2.6

Ces valeurs correspondent à des surfaces de pics mesurées par intégration sur un chromatogramme. On en déduit la réactivité de ces thiazoles (ici la réactivité de la position considérée est identique à la réactivité totale) par rapport à l'une des positions du benzène; grandeur qu'on peut comparer à celle qui a été calculée par la méthode H. M. O. (3) :

Thiazoles phénylés.	Position.	Réactivité mesurée expérimentalement.	Réactivité théorique.
Diméthyl-2.4 thiazole........	5	7,8	10,3
Diméthyl-2.5 thiazole........	4	2,7	2,27
Diméthyl-4.5 thiazole........	2	4,5	12,7

De ces réactivités relatives expérimentales on peut déduire les « valences libres expérimentales » et les comparer avec les valences théoriques ([3]). Les résultats suivants sont obtenus :

Thiazoles phénylés.	Position.	Valence libre expérimentale.	Valence libre théorique.
Diméthyl-2.4 thiazole	5	0,445	0,455
Diméthyl-2.5 thiazole	4	0,421	0,418
Diméthyl-4.5 thiazole	2	0,433	0,460

On constate que l'accord avec la théorie n'est pas réalisé. En effet, l'ordre théorique de réactivité 2, 5, 4 ne se retrouve pas expérimentalement. L'ordre de réactivité expérimental trouvé 5, 2, 4 peut, cependant, s'expliquer : en effet, dans le thiazole non substitué les positions 2 et 5 ont des réactivités radicalaires voisines ([4]) (50 % de phénylation en 2, 40 % en 5 et 10 % en 4) que le calcul reflète correctement ([3]). L'introduction d'un groupe méthyle sur le cycle augmente la réactivité radicalaire des deux positions restantes, mais cette perturbation est certainement la plus importante au niveau du sommet adjacent à celui qui porte le groupe méthyle [([5]), ([6])]. Dans le cas des diméthyl-thiazoles, on peut s'attendre à ce que la réactivité du sommet 5 dans le diméthyl-2.4 thiazole soit plus grande que celle du sommet 2 dans le diméthyl-4.5 thiazole. Il semble ainsi que la perturbation introduite dans l'intégrale coulombienne du carbone porteur du groupement méthyle ([7]) n'ait pas, dans ce cas, été appréciée à sa juste valeur.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

([1]) Henri J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 687.
([2]) G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2504.
([3]) Jacqueline Vitry-Raymond, *Thèse Sciences*, Marseille, 1965.
([4]) Henri J. M. Dou et Brian M. Lynch, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([5]) Mme J. M. Bonnier et J. Court, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3310.
([6]) C. Walling, *Free Radicals in solution*, John Wiley and Sons, New York, 1957.
([7]) A. Julg, *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Section Saint-Jérôme, Faculté des Sciences, Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Système DARC. Description structurale polymatricielle (DSP). Écriture des matrices formelles.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois, Daniel Laurent** et **Henri Viellard**, présentée par M. Jean Wyart.

La DSP est la transcription matricielle de la description de structure D_S et de la description de propriété D_P.

Un ensemble de quatre matrices formelles écrites en appliquant six règles logiques suffit pour la description de structure D_S de la majorité des composés. Des exemples illustrent l'application des différentes règles pour des environnements de foyers non explicités.

Dans la présentation générale du système DARC ([1]) nous avons proposé la *Description structurale polymatricielle (DSP) obtenue par le couplage des transcriptions de la description de structure* D_S *et de la description de propriété* D_P *sous forme de matrices représentatives chacune d'une caractéristique.*

La présente Note introduit la formulation matricielle de D_S ainsi que les règles d'écriture de la DSP.

Principes généraux. — La *génération* d'une entité chimique d'après le principe de *substitution progressive* conduit à l'établissement d'un *code topologique* (*fig.* 1) par lequel les atomes (*positions ou nœuds*) et les liaisons (*intervalles*) constitutifs de l'*environnement* d'un *foyer* sont ordonnés à partir de ce foyer, origine des substitutions.

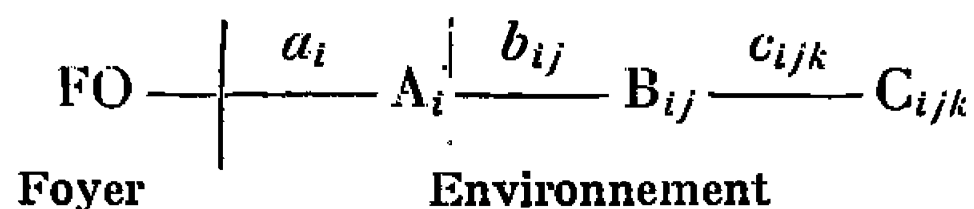


Fig. 1.

La transcription matricielle du code topologique conduit aux *matrices canevas nodales et d'intervalles* (*fig.* 2) dont les éléments variables ont une signification liée aux différents caractères inclus dans D_S et D_P, la DSP résultant du couplage de l'écriture matricielle de D_S et de celle de D_P.

$$\begin{pmatrix} A_1 & B_{11} & B_{12} & B_{13} & C_{111} & C_{112} & \ldots \\ A_i & B_{i1} & B_{i2} & B_{i3} & C_{i12} & C_{i12} & \ldots \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} a_1 & b_{11} & b_{12} & b_{13} & c_{111} & c_{112} & \ldots \\ a_i & b_{i1} & b_{i2} & b_{i3} & c_{i11} & c_{i12} & \ldots \end{pmatrix}$$

Matrices canevas nodale ([2]). Matrice canevas d'intervalles.

Fig. 2.

Définition des éléments des matrices formelles. — La description de structure D_S nécessite au maximum la connaissance de quatre paramètres :

— l'état de substitution des positions;

— la nature des atomes substituants;

— le type des liaisons;
— les angles de liaisons.

A chacun de ces paramètres on associe une matrice de manière à constituer l'ensemble des quatre *matrices formelles* :

1. la matrice d'existence (EX);
2. la matrice du type des liaisons (LI) (1);
3. nature des atomes substituants (NA);
4. la matrice des angles de liaison (AN).

Elles sont obtenues en attribuant aux éléments des matrices canevas les valeurs du tableau I.

Les informations relatives aux propriétés des positions ou des intervalles rassemblées dans la description de propriétés D_P seront présentées ultérieurement.

TABLEAU I.

Type de la matrice.	Matrice canevas.	Valeurs des éléments et signification.
EX.....	Nodale	0 : absence de substitution 1 : présence d'un atome substituant
LI......	Intervalles	0 : pas de liaison ou liaison avec un atome d'hydrogène 1 : liaison simple 2 : » double 3 : » triple X : autre type de liaison
NA.....	Nodale	N° atomique de l'atome substituant
AN.....	Intervalles	Angle de la liaison considérée avec un plan choisi comme référence; les deux liaisons définissant ce plan sont notées 0; le sens de rotation retenu est le sens R

RÈGLES D'ÉCRITURE. — Afin d'homogénéiser l'écriture nous avons fait appel à quelques règles illustrées ci-dessous pour des environnements de « foyers non explicités ».

Règle 1. — La description formelle d'une entité comprend :

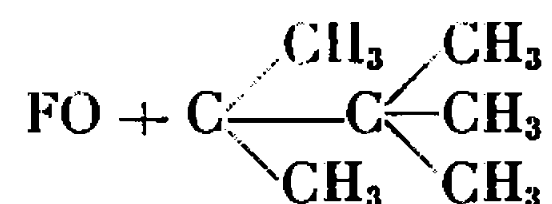
1. La matrice d'existence (EX) dans tous les cas;
2. La matrice de liaisons (LI) quand elle est différente de la matrice d'existence;
3. La matrice de nature des atomes (NA) s'il existe d'autres atomes substituants que le carbone;
4. La matrice des angles de liaison (AN) si l'on veut préciser l'existence de stéréoisomères.

Exemple :

D_S (hydrocarbures saturés) $\Rightarrow$ (EX),
D_S (hydrocarbures) $\Rightarrow$ (EX) (LI),
D_S (cétones) $\Rightarrow$ (EX) (LI) (NA),
D_S (acides maléiques et fumariques) $\Rightarrow$ (EX) (LI) (NA) (AN).

Règle 2. — Les diverses matrices sont obtenues en attribuant aux éléments des matrices canevas les valeurs du tableau I.

Exemple :



est représenté par

(EX) (1 111 111).

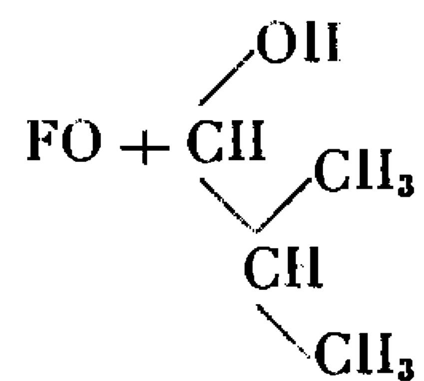
Règle 3. — L'ordre de classement des positions liées à un même atome est établi comme suit :

1. Positions substituées;
2. Positions non substituées.

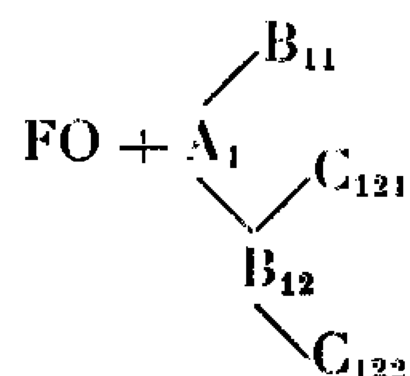
L'ordre des positions substituées est celui des substitutions croissantes examinées successivement sous l'angle :

1.1. des positions sans tenir compte de la nature des liaisons ou des atomes.

Exemple : pour



le code topologique conduit à



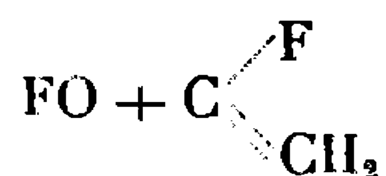
d'où la notation

(EX) (1 110 000 110) (NA) (6 860 000 660);

1.2. des liaisons sans tenir compte de la nature des atomes, l'ordre des liaisons étant le suivant :

1. liaisons simples;
2. liaisons doubles;
3. liaisons triples;
4. autres liaisons.

Exemple :

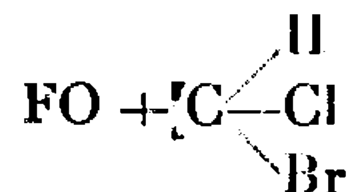


est écrit :

(EX) (1 110); (LI) (1 120); (NA) (6 960);

1.3. de la nature des atomes ordonnés suivant leurs numéros atomiques croissants.

Exemple :



est transcrit

(EX) (1 110); (NA) (6 17 35 0).

Règle 4. — Les positions attachées à un même atome, groupées dans les matrices, sont toutes décrites même si elles ne portent pas de substitution.

Exemple : FO + CH_2— CH_2—CH_3 est écrit

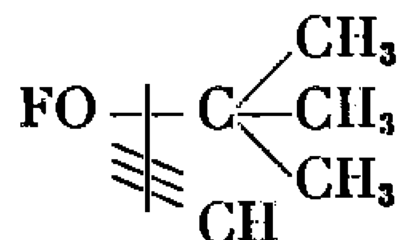
(EX) (1 100 100)

et non

(EX) (111).

Règle 5. — Toutes les lignes d'une même matrice ont le même nombre d'éléments.

Ainsi



n'est pas écrit simplement :

$$(EX) \begin{pmatrix} 1 & \\ 1 & 111 \end{pmatrix} \quad (BO) \begin{pmatrix} 3 & \\ 1 & 111 \end{pmatrix}$$

mais en complétant la ligne avec des zéros :

$$(EX) \begin{pmatrix} 1 & 000 \\ 1 & 111 \end{pmatrix} \quad (LI) \begin{pmatrix} 3 & 000 \\ 1 & 111 \end{pmatrix}.$$

Règle 6. — Toute chaîne d'un même cycle de *n* atomes est divisée en deux parties égales. L'atome (*n* pair) ou la liaison (*n* impair) qui assure la clôture du cycle est noté $1/p$, p étant égal au nombre de branches aboutissant à cet atome ou à cette liaison.

Ces quelques règles ont été dictées soit par la logique du système DARC, soit par les nécessités du classement sur ordinateur. Ainsi les règles 2, 3 et 6 découlent directement du principe de génération des structures par substitution progressive. La règle 1 et la règle 3 sont destinées à fournir des écrans pour effectuer des classements automatiques. La règle 4 a été énoncée par souci d'homogénéité et la règle 5 est liée à la définition des matrices.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

(1) J. E. Dubois, D. Laurent et H. Viellard, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764. Dans cette Note, il faut lire LI au lieu de BO.

(2) Cette écriture présente des avantages sur l'écriture uniligne :

$$(A_1 \quad A_2 \quad A_3 \quad B_{11} \quad B_{12} \quad B_{13} \quad B_{21} \quad B_{22} \quad \ldots).$$

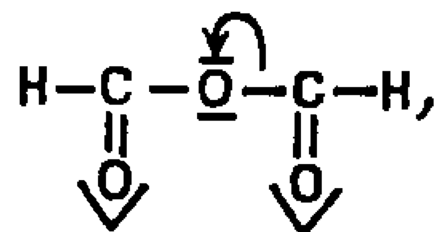
(*Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences, Associé au C. N. R. S.,
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formylations d'alcools (stéroliques) par l'acide formique en présence d'anhydride phosphorique.* Note (*) de M. **Jacques J. Panouse**, Mme **Lonka Mamlok** et M. **Pierre-Jean Cornu**, transmise par M. Max Mousseron.

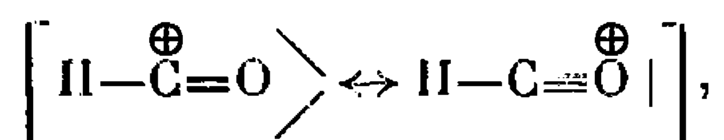
L'action de P_2O_5 à froid sur une solution d'un alcool (stérolique) dans l'acide formique conduit presque quantitativement aux esters formiques correspondants. Le réactif est sélectif et permet l'attaque des fonctions alcool, même empêchées.

Pour formyler certains alcools tertiaires à groupes O—H très peu réactionnels, et plus particulièrement les céto-20 stéroïdes hydroxylés en 17 α, on ne peut utiliser la méthode classique à l'acide formique car ce réactif n'est pas assez énergique; on a habituellement recours à l'acide formique additionné d'anhydride acétique ou d'un catalyseur acide, seuls ou en mélange [(1) à (5)]. On opère de préférence à chaud, mais des réactions parasites peuvent alors survenir : formation d'esters d'énols (6), déshydratations; ainsi dans notre Laboratoire, en traitant à froid, selon (3), la prédnisolone (I *a*) par HCOOH et l'acide *p*-toluène-sulfonique, nous avons obtenu, avec de médiocres rendements d'ailleurs, un diester formique éthylénique (II), F (déc.) > 260°, et seulement des traces d'un diester non déshydraté, F (déc.) : 258-262°, qui paraît correspondre à la structure (I *c*) plutôt qu'à la structure (I *b*), déjà connue (F 244-245°) (7).

Afin d'éviter ces inconvénients sans faire appel au fluorure de formyle (8), nous avons cherché à préparer l'anhydride formique naissant



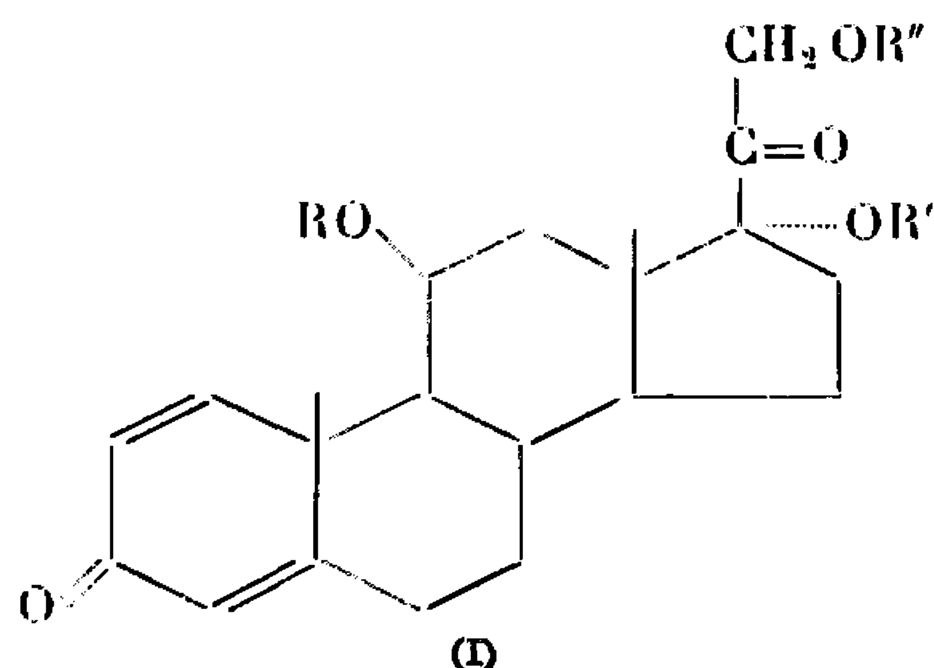
ou plus exactement l'ion mésomère

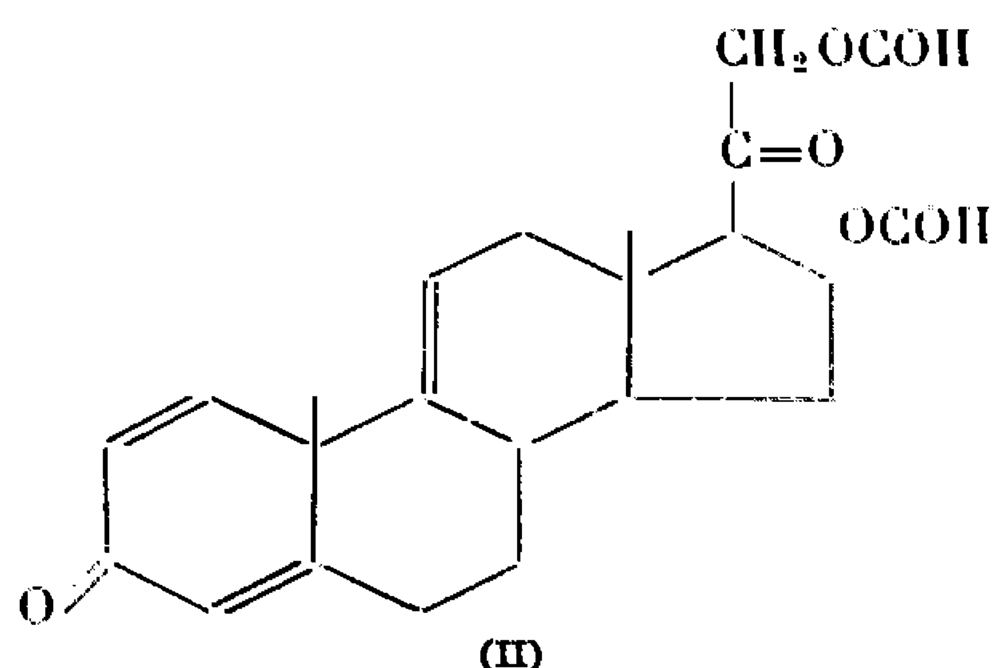


avant sa décomposition en oxyde de carbone et en un proton. Pour ce faire, nous avons dissous l'alcool dans un grand excès d'acide formique et nous avons traité la solution refroidie par de l'anhydride phosphorique, ajouté peu à peu dans le milieu. Un vif dégagement d'oxyde de carbone est observé et P_2O_5 est décomposé. Lorsque l'addition de P_2O_5 est terminée (il doit toujours rester un excès d'acide formique), on jette le mélange réactionnel dans l'eau et l'on isole l'ester formique par simple extraction aux solvants organiques.

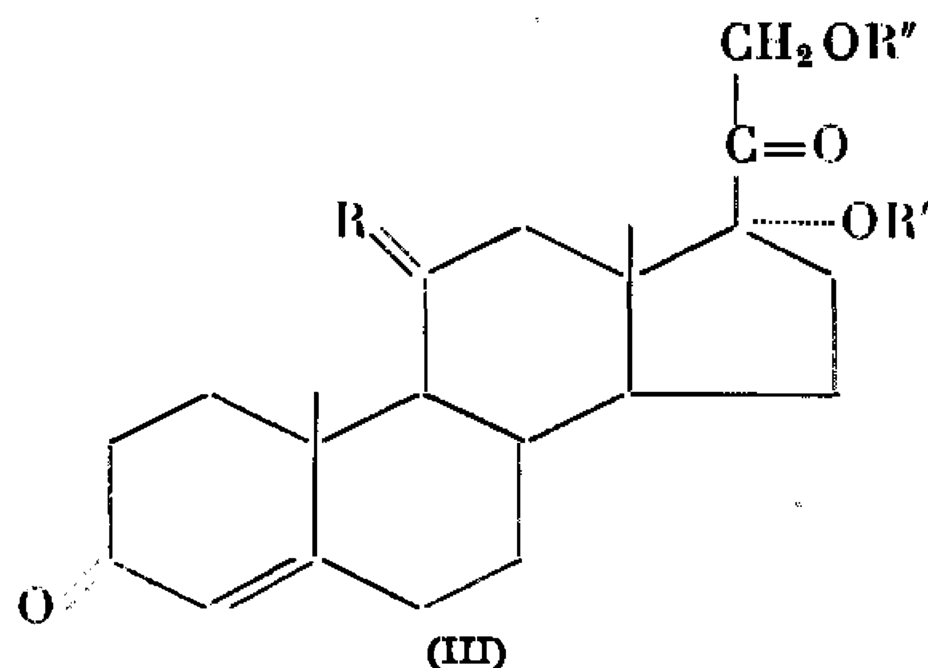
Dans ces conditions, tous les alcools que nous avons opposés au réactif HCOOH + P_2O_5 ont été transformés, *à froid*, en esters. Les rendements

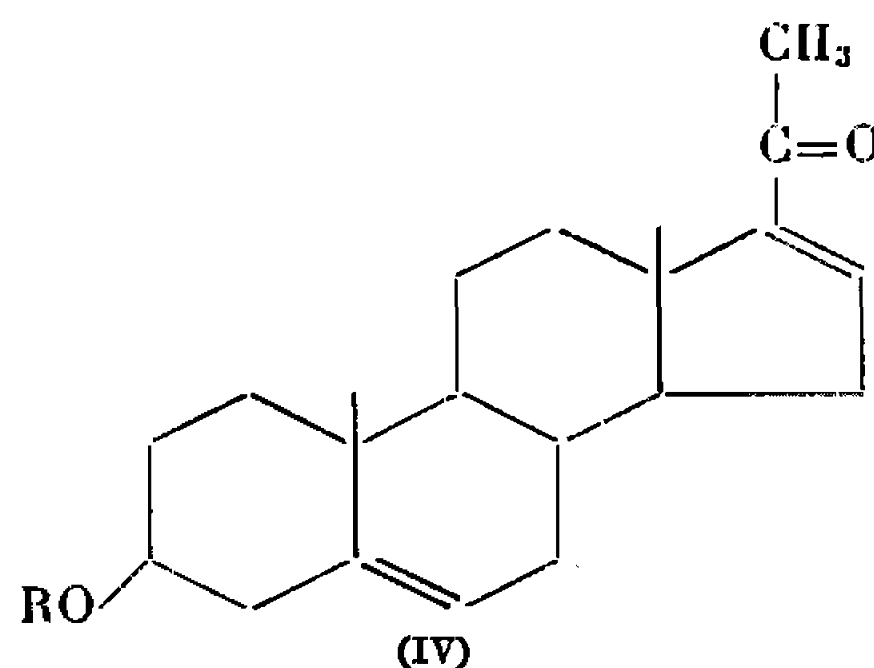
sont toujours voisins de 100 %, même s'il s'agit de composés très fragiles et si le groupe OH est très peu réactif (hydroxy-17 α céto-20 stéroïdes). En outre, les Δ-4-céto-3 stéroïdes ne sont pas transformés en esters d'énols (ou tout au moins ces derniers, s'ils se forment, sont hydrolysés au contact de l'eau très acide). De plus, on n'observe jamais d'échange fonctionnel, tel que le remplacement d'une fonction ester acétique par un groupe formyloxy, ni de phosphorylation parasite.





(*a*) R = R′ = R″ = H
(*b*) R = H; R′ = R″ = CHO
(*c*) R = R″ = CHO, R′ = H





(*a*) R = O, R′ = H, R″ = $COCH_3$
(*b*) R = O, R′ = CHO; R″ = $COCH_3$
(*c*) R = O, R′ = R″ = H
(*d*) R = O, R′ = R″ = CHO
(*e*) R = $<^{OH}_{H}$, R′ = R″ = H
(*f*) R = $<^{OCHO}_{H}$, R′ = R″ = CHO

(*a*) R = H
(*b*) R = CHO

Ainsi l'acétate de cortisone (III *a*) a été transformé avec un rendement de 94 % en *acétoxy*-21 *formyloxy*-17 α *prégnène*-4 *trione*-3.11.20, (III *b*), recristallisé ; F_{inst} 228-230°; $[\alpha]_D^{24}$ + 128°,5. Hydrolysé par HCl méthanolique selon [5], (III *b*) régénère la cortisone; il n'y a donc eu aucune altération du squelette au cours de la formylation. De même, les hydroxy-11 β stéroïdes ne sont pas sensiblement déshydratés avec création de Δ-9.11. L'hydrocortisone (III *e*) conduit ainsi à l'*ester triformique*-11 β, 17 α, 21,

(III *f*), avec un rendement de 85,4 % en produit brut et de 75,3 % en ester recristallisé; F_{inst} 172-174°; $[\alpha]_D^{22}$ + 111°.

Nous avons également préparé sans difficultés l'*ester diformylé* (17 α, 21) *de la cortisone* [(III *c*) → (III *d*)], F_{inst} 227-228° (déc.); $[\alpha]_D^{25,5}$ + 128°, 2, le *formiate de l'hydroxy*-17 α *progestérone*; F_{inst} 221-223° [*cf.* (10)], le *formiate de la prégnadiénolone* [(IV *a*) → (IV *b*)]; F_{inst} 174° [*cf.* (11)], le *formiate de cholestéryle*; F_{inst} 94-95° [*cf.* (12), (13)], le *formiate de testostérone*; F 119-120° [*cf.* (14)].

Les esters formiques en 17 α aisément préparés par la présente méthode se laissent facilement déshydrater : en chauffant avec de la collidine, 7 h à reflux, l'ester (III *b*), on isole après une seule recristallisation et avec un rendement de 45 % en produit pur [calculé à partir de (III *a*)] l'acétoxy-21 prégnadiène-4.16 trione-3.11-20, obtenu beaucoup plus difficilement par déshydratation directe ou indirecte de (III *a*) [(15) à (18)]. La facilité de scission des esters formiques [*cf.* (3) et (10)] est certainement responsable des bons rendements car le diformiate-17 α, 21 de la cortisone (III *d*) ne donne naissance qu'à des résines si on le traite par la collidine dans les conditions précédentes.

Tous les composés décrits ci-dessus ont des spectres infrarouge et ultraviolet en accord avec les structures indiquées. Les analyses centésimales élémentaires sont satisfaisantes et les constantes physiques des substances déjà décrites sont conformes aux données de la littérature. Les $[\alpha]_D$ des corps nouveaux ont été déterminés sur des solutions à 1 % dans le dioxanne.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) M. Ulrich, A. Novacek et B. Vondracek, Brevet tchèque n° 101.818, 15 décembre 1961; vu dans *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 624 *a*.

(2) E. P. Oliveto, C. Gerold et E. B. Hershberg, *Archives of Biochem.*, 49, 1954, p. 244.

(3) E. P. Oliveto, C. Gerold, R. Rausser et E. B. Hershberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3564.

(4) E. P. Oliveto, R. Rausser, C. Gerold, E. B. Hershberg, M. Eisler, R. Neri et P. L. Perlman, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 121.

(5) A. Lardon et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 443.

(6) *a*. A. Zaffaroni, H. J. Ringold, G. Rosenkranz, F. Sondheimer, G. H. Thomas et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6110; *b*. H. J. Ringold, J. Perez-Ruelas, E. Batres et C. Djerassi, *Ibid.*, 81, 1959, p. 3712.

(7) A. Ercoli et R. Gardi (F. Vismara Societa per Azioni), Brevet U.S.A. n° 3.139.425, 30 juin 1964; vu dans *Chem. Absir.*, 61, 1964, p. 12005 *b*; *voir* aussi à ce sujet : R. Gardi, R. Vitali et A. Ercoli, *Gazz. Chim. Italiana*, 93, 1963, p. 431.

(8) G. A. Olah et S. J. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2380.

(9) V. R. Mattox et E. C. Kendall, *J. Biol. Chem.*, 188, 1951, p. 287.

(10) J. C. Babcock, J. A. Campbell et J. A. Hogg (Upjohn Co.), Brevet U.S.A. n° 2.838.496, 10 juin 1958; vu dans *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 3289 *h*.

(11) *a*. H. Hirshmann, F. B. Hirshmann et S. W. Corcoran, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 572; *b*. C. Djerassi et T. Leuk, Brevet U.S.A., n° 2.791.593, 7 mai 1957, vu dans *Chem. Absir.*, 51, 1957, p. 13946 *b*; *c*. J. Romo, G. Rosenkranz et F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5034.

(12) G. W. Gray, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3733.

([13]) F. C. CHANG et R. T. BLICKENSTAFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2906.

([14]) L. RUZICKA et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 1141.

([15]) *a*. H. L. SLATES et N. L. WENDLER, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 498; *b*. H. L. SLATES et N. L. WENDLER (Merck and Co.), Brevet allemand nº 1.082.909, 9 juin 1960; vu dans *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 22382 *a*; Brevet U.S.A., nº 3.082.219, 19 mars 1963; vu dans *Chem. Abstr.*, 59, 1963, p. 7615 *h*; Merck and Co., Inc., Brevet britannique nº 846.746, 7 septembre 1960; vu dans *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 12459 *e*.

([16]) W. S. ALLEN et S. BERNSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1028.

([17]) M. C. LEWBART et V. R. MATTOX, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 513.

([18]) A. G. LONG et S. EARDLEY (Glaxo), Brevet britannique nº 866.730, 26 avril 1961; vu dans *Chem. Abstr.*, 56, 1962, p. 6059 *h*.

([19]) J. VON EUW, C. MEYSTRE, R. NEHER, T. REICHSTEIN et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1516.

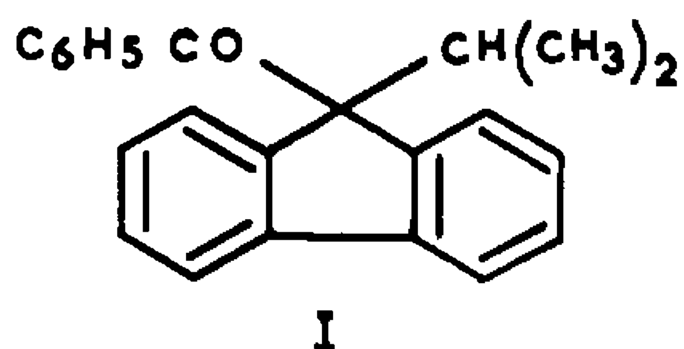
(*Centre de Recherches des Établissements Clin-Byla,*
20, *rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris,* 5ᵉ
et *Laboratoire de Chimie des Hormones, Collège de France, Paris,* 5ᵉ.)

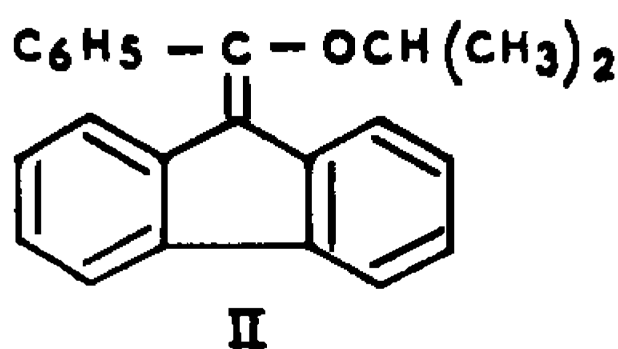
CHIMIE ORGANIQUE. — *C et O-alcoylation du benzoyl-9 fluorène.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Boisset**, Mlle **Jacqueline Boyer** et M. **Jacques Rouzaud** transmise par M. Max Mousseron.

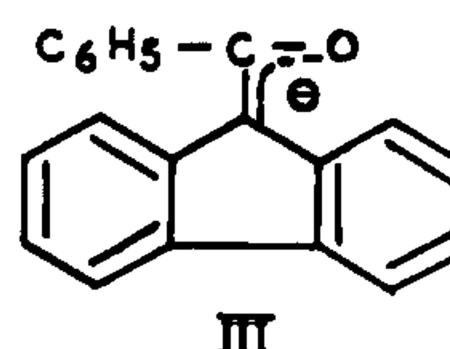
L'alcoylation du benzoyl-9 fluorène a été étudiée dans différents solvants protiques et aprotiques. On a montré qu'il n'y avait pas équilibre entre les composés résultants de la C et de la O-alcoylation. L'influence de la nature de l'halogène et du radical alcoyle de l'halogénure organique a été examinée. Une comparaison est établie avec l'alcoylation de la diphénylacétophénone.

La réactivité relative des divers sites nucléophiles d'anions mésomères est actuellement très étudiée mais peu d'exemples concernent la compétition entre la C et la O-alcoylation des dérivés carbonylés monofonctionnels [(1) à (6)].

L'alcoylation du benzoyl-9 fluorène a fait l'objet de publications contradictoires. D'une part, certains d'entre nous (6) ont montré que dans l'éthanol en présence d'éthanolate de sodium et de bromure d'isopropyle on formait, 82 % du composé de C-alcoylation, l'isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène (I) F 69° et seulement 18 % du composé de O-alcoylation, l'isopropyl-oxy-1′ benzylidène-9 fluorène (II) F 221°. D'autre part Bavin (7) dans un mélange de méthanol, d'acétone et d'eau en présence de carbonate de potassium et de bromure d'isopropyle signalait n'obtenir que le dérivé fondant à 221°. Or dans les deux cas le milieu réactionnel permet une solvatation spécifique par liaison hydrogène de l'anion mésomère intermédiaire (III) et la C-alcoylation devrait être favorisée (8).







Afin d'étudier le comportement de l'anion mésomère (III) dans diverses conditions de réaction nous avons recherché une méthode d'analyse permettant de doser les mélanges des composés (I) et (II). La spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire permettent l'une et l'autre une bonne concordance (2 %) entre les pourcentages trouvés et réels de mélanges tests. Le dosage par spectroscopie infrarouge dans le tétrachlorure de carbone est facilité car il n'y a pas chevauchement entre l'absorption à 1678 cm^{-1} ν (C=O) de la cétone (I) et celle à 1633 cm^{-1} ν (C=C) de l'éther d'énol (II). En résonance magnétique nucléaire on utilise les signaux correspondant au couplage des méthyles avec le proton du groupement isopropyle qui apparaissent respectivement à δ = 0,6 et 0,7

pour la cétone (I), $\delta = 1{,}27$ et $1{,}37$ pour l'éther d'énol (II). (Ces spectres ont été enregistrés sur spectrophotographe « Varian A 60 » dans le deutérochloroforme.)

Au moyen de ces techniques analytiques nous avons retrouvé les résultats précédemment publiés sur l'alcoylation du benzoyl-9 fluorène en milieu éthanol-éthanolate de sodium ([6]). Par contre nous avons observé que dans le mélange méthanol, acétone, eau et carbonate de potassium on obtenait en fait 88 % de cétone (I) pour 12 % d'éther d'énol (II) : les milieux protiques utilisés dans les deux cas favorisent donc bien la C-alcoylation. Cependant, contrairement à ce qu'on pouvait attendre ([7]), il ne se forme pas davantage d'éther d'énol en présence d'acétone et de carbonate alcalin que dans le milieu éthanol-éthanolate.

Pour étudier dans des conditions aussi comparables que possible l'influence des différents solvants sur l'anion mésomère (III) nous avons préparé, pour chaque essai, son sel de potassium en faisant agir en quantité stœchiométrique le potassium sur le benzoyl-9 fluorène dissous dans le tétrahydrofuranne. Le sel isolé, est transféré dans le solvant choisi. On ajoute ensuite le bromure d'isopropyle et l'on chauffe le mélange à reflux pendant 3 h. Le tableau ci-dessous indique nos résultats :

		Alcoylation.	
	ε.	% de C.	% de O.
Solvants protiques :			
Alcool *t*-butylique	10-11	96	4
» éthylique	24-25	83	17
» méthylique	32-33	82	18
Solvants aprotiques :			
Diglyme	7- 7,5	61	39
Tétrahydrofuranne	7- 7,5	90	10
Hexamétapol	29-30	44	56
Diméthylsulfoxyde	45-49	72	28

Les très forts pourcentages de C-alcoylation obtenus avec les solvants protiques et avec le tétrahydrofuranne, solvant aprotique de faible constante diélectrique (ε), prouvent l'analogie de comportement de l'anion mésomère (III), soit lorsqu'il est solvaté par liaison hydrogène, soit lorsqu'il est engagé dans une paire d'ions ce qui est conforme aux données de la littérature ([8]). Les variations du pourcentage de C-alcoylation dans les solvants protiques semblent faire ressortir les effets simultanés de leur acidité et de leur constante diélectrique.

Dans les solvants aprotiques la O-alcoylation est d'autant plus favorisée que la solvatation du cation est importante. Ceci est particulièrement net avec le tétrahydrofuranne et le diglyme : ces solvants ont même constante diélectrique mais le deuxième solvate fortement les cations ([3]). Relativement au diglyme la C-alcoylation est favorisée dans le diméthylsulfoxyde malgré son pouvoir solvatant des cations et sa forte constante diélectrique.

Peut-être faut-il tenir compte dans l'interprétation de ce résultat de la faible solvatation non spécifique de l'anion mésomère (III) que peut provoquer ce solvant grâce au caractère électropositif de son atome de soufre ([10]). Enfin l'hexamétapol qui a un pouvoir de solvatation des cations particulièrement important [([11]), ([12])] conduit à des proportions très élevées d'éther d'énol.

Nous avons vérifié que les variations observées dans les proportions des composés de C et O-alcoylations ne provenaient pas d'un déplacement d'équilibre entre les isomères (I) et (II). Nous avons testé la stabilité de ces composés en les soumettant aux conditions des alcoylations précédentes : l'éther d'énol (II) dans l'alcool tertiobutylique, solvant favorable à la formation de la cétone (I), et cette dernière dans le diglyme, solvant qui facilite la formation de l'éther d'énol (l'hexamétapol bien que plus favorable à la O-alcoylation n'a pas été choisi, des produits secondaires compliquant les séparations). Dans chaque cas les composés (I) et (II) mis en œuvre ont été récupérés inchangés. De même si l'on réalise l'alcoylation du benzoyl-9 fluorène dans le diglyme après avoir enrichi le milieu en cétone (I) ou dans l'alcool tertiobutylique après avoir ajouté de l'éther d'énol (II) on retrouve intégralement à la fin de la réaction les quantités de cétone ou d'éther d'énol ajoutées en plus des quantités normalement attendues.

Contrairement à ce qui a été signalé pour d'autres anions mésomères ([13]) quel que soit l'halogénure d'isopropyle utilisé dans l'alcoylation du benzoyl-9 fluorène les différences observées sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Certains auteurs indiquent que la proportion de C-alcoylation décroît avec l'importance du radical alcoylant [([9]), ([14])]. Ici nous avons obtenu les pourcentages de dérivés carbonylés suivants :

	Solvant		
	Alcool éthylique.	Tétra-hydrofuranne.	Diglyme.
Bromure de méthyle (*).....	95	93	83
» d'éthyle (*)........	69	71	45
» d'isopropyle........	83	90	61

(*) Nous avons dosé les mélanges des isomères de C et de O-alcoylation comme plus haut. Pour la mise au point des dosages les cétones déjà préparées ([6]) ont été utilisées. Les éthers d'énol ont été obtenus par action de l'orthoformiate convenable sur le benzoyl-9 fluorène dans l'alcool chlorhydrique. [*méthyl-oxy-1' benzylidène-9 fluorène* F 110°, spectre infrarouge ν(C=C) 1633 cm^{-1}, spectre ultraviolet (dans EtOH) λ_{max} (mμ) (log ε); 236 (4,70), 298 (4,18), 330 (4,21); spectre de R. M. N. : CH_3 à δ = 3,6. *éthyl-oxy-1' benzylidène-9 fluorène* F 145°, infrarouge ν(C=C) : 1633 cm^{-1}; ultraviolet : 235 (4,68), 298 (4,14), 330 (4,19); R. M. N. : triplet à δ = 1,4 quartet à δ = 3,87 (J = 7,2 c/s)].

Donc contrairement à ce qu'on pouvait attendre le bromure d'éthyle est le moins favorable à la formation du composé de C-alcoylation, une inversion analogue de réactivité par rapport au bromure d'isopropyle a été signalée ([15]).

L'alcoylation du benzoyl-9 fluorène et celle de la diphénylacétophénone par le bromure d'éthyle doivent être comparées : avec cette dernière cétone on obtient dans le diglyme presque exclusivement l'éther d'énol ([3]). Cette profonde différence de réactivité montre toute l'importance de la structure des anions mésomères sur leur comportement.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

([1]) G. WASH, B. SHIVE et H. L. LOCHTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2975.
([2]) H. RINDERKNECHT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5770.
([3]) H. D. ZOOK et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1258 et 1387.
([4]) D. S. STOTZ, *Diss. Abstr.*, 1965, p. 1921.
([5]) G. J. HEISZWOLF et H. KLOOSTERZIEL, *Chem. Com.*, 1966, p. 51.
([6]) J. ROUZAUD, G. CAUQUIL et J. BOYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2345.
([7]) P. M. G. BAVIN, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 2023.
([8]) B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2069.
([9]) L. F. FIESER et M. FIESER, *Advanced Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1961, p. 446.
([10]) C. AGAMI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1021.
([11]) H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1881.
([12]) J. E. DUBOIS et H. VIALLARD, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 698.
([13]) G. BRIEGER et W. M. PELLETIER, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3555.
([14]) S. T. YOFFE et coll., *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 593.
([15]) B. MILLER et H. MARGULIES, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3895.

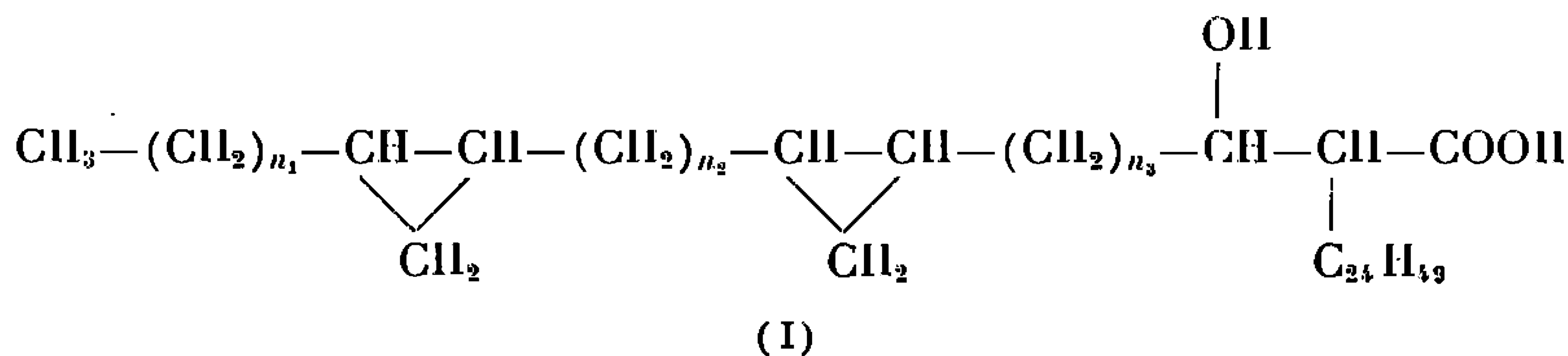
*(Laboratoire de Chimie analytique et organique appliquée,
Laboratoire de Chimie organique industrielle,
Faculté des Sciences, avenue P.-Parguel, Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la structure des acides mycoliques méthoxylés isolés de la souche humaine Test de* Mycobacterium tuberculosis [1]. Note [*] de M. **Abol-Hassan Étémadi**, transmise par M. Jean Roche.

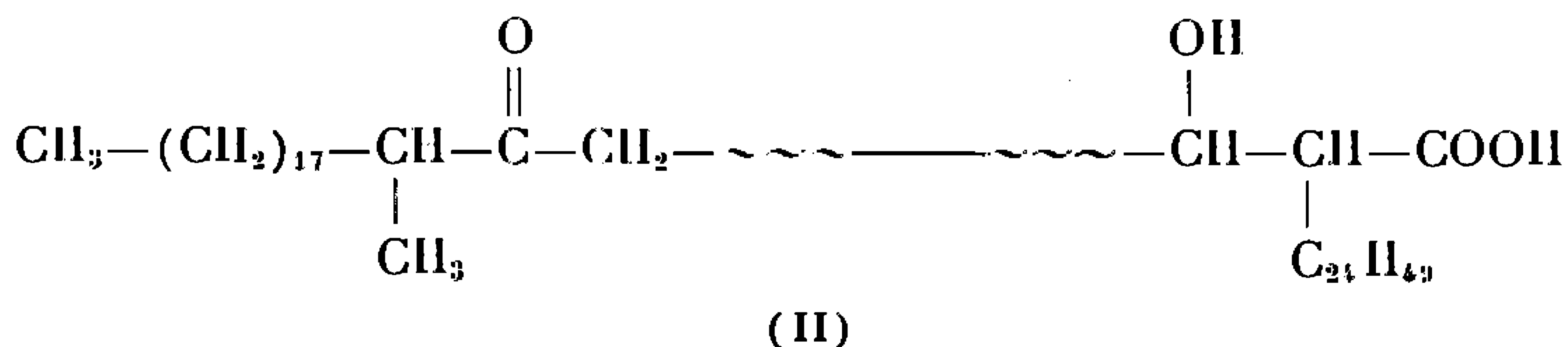
La structure (III) est proposée pour les acides mycoliques méthoxylés isolés de *M. tuberculosis*; pour le représentant quantitativement dominant de ces acides $n_1 = 17$, $n_2 = 16$ et $n_3 = 17$.

La présence de quatre types d'acides mycoliques, dans les lipides de *Mycobacterium tuberculosis*, var. *hominis*, souche Test a été récemment reconnue [[2a], [2b], [2c]] : acides α-mycoliques (environ 50 % du mélange), β-mycoliques (15 à 20 %), α'-mycoliques (30 à 35 %) et pré-α-mycoliques qui ne constituent qu'un faible pourcentage [2c] (*voir* plus loin).

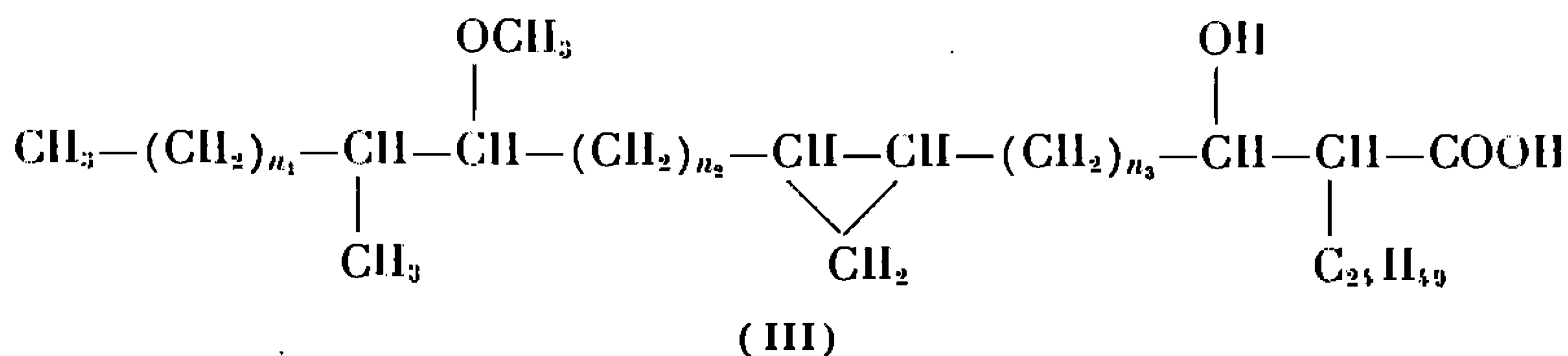
La structure (I) a été proposée [[2a], [3]] pour la fraction d'acides α-mycoliques et des considérations biogénétiques [4], la détermination



(I)



(II)



(III)

de structure des acides mycoliques diinsaturés isolés des lipides de *M. smegmatis* [5] et un nouvel examen des spectres de masse des α-mycolates de méthyle Test [[2d], [6]] nous ont amené à proposer que pour le représentant quantitativement dominant de ce mélange, $n_2 = 14$ et $n_3 = 13$.

Nous avons montré que les pré-α et les α-mycolates de méthyle sont des diastéréoisomères, respectivement *érythro* et *thréo* et qu'ils sont inter-

convertibles par traitement alcalin [(7), (8), (9)]. En ce qui concerne les acides β-mycoliques, la structure partielle II leur a été attribuée [(10), (11)].

L'objet de cette Note est de proposer la structure (III) pour les acides α'-mycoliques méthoxylés : des acides de ce type ont été étudiés d'abord, en 1938, par Anderson et coll. (12) et puis, Asselineau et Lederer d'une part [(13a), (13b)] et Polgar et coll. d'autre part (14) ont consacré plusieurs études à ces composés.

L'étude du spectre infrarouge des esters méthyliques de ces acides [F 46-48°; $[\alpha]_D + 0{,}3°$; Analyse : calculé %, $C_{86}H_{170}O_3$, C 81,5; H 13,50; O 5,05; CH_3—(O) 2,37; trouvé %, C 81,7; H 13,50; O 5,04; CH_3—(O) 2,33] est en accord avec la configuration *thréo* des centres asymétriques en 2 et 3 (15). Par ailleurs, nous avons déjà rapporté les détails structuraux suivants (2a) : présence d'un cycle propanique, présence d'un groupement méthyle secondaire et d'un méthoxyle, absence de ramification en γ du carboxyle (préparation et étude de spectre de R. M. N. des méromycolals).

Ces détails structuraux joints aux corrélations structurales et biogénétiques que nous avons proposées pour les acides mycoliques [(2a), (2b), (11), (16)] permettent déjà d'envisager une structure de type (III) pour ces acides. Le spectre de masse présente les pics des produits de pyrolyse (17) : ceux de l'hexacosanoate de méthyle (pic moléculaire à $m/e = 410$, pics à M-31 = 379, M-43 = 367, etc.) (18) et ceux des aldéhydes de pyrolyse; pour ces derniers, on observe une série de pics à $m/e = 796$, 824 et 852 correspondant à M-32 pour les aldéhydes de formules brutes $C_{57}H_{112}O_2$, $C_{59}H_{116}O_2$ et $C_{61}H_{120}O_2$. Le plus important de ces pics est à $m/e = 824$. Une deuxième série de pics est observée à $m/e = 547$, 575 (19) et 603. Ces pics sont attribuables à des coupures selon (*a*) et permettent de calculer $n_2 + n_3 = 31$, 33 et 35, le pic le plus important est à $m/e = 575$. Des pics à M-32 pour cette série existent également à $m/e = 515$, 543 et 571

$$CH_3-(CH_2)_{n_1}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{OCH_3}{|}}{CH}-(CH_2)_{n_2}-\underbrace{CH-CH}_{CH_2}-(CH_2)_{n_3}-CHO$$

(*a*) (*b*) (*c*)

Une série de pics à $m/e = 307$, 321 et 335 attribuable à la coupure selon (*b*) permet de calculer $n_3 = 17$, 18 et 19 d'où $n_2 = \ldots, 14, 15, 16, 17$ et 18..., par ailleurs une série de pics à $m/e = 297$, 325 et 353 attribuables à la coupure selon (*c*) permet de calculer $n_1 = 15$, 17, 19. L'exactitude de l'interprétation de ces différents pics cités est confirmée par des mesures de masse (20).

La structure (III) pour les acides mycoliques de départ est donc plausible; $n_1 = 17$, $n_2 = 16$ et $n_3 = 17$ pour le représentant quantitativement dominant du mélange. Or une autre structure vient d'être attribuée à ces acides ([21]); celle-ci est notamment basée sur une interprétation discutable des spectres de R. M. N. ([22]).

(*) Séance du 7 novembre 1966.

([1]) 97e Communication sur les constituants des Mycobactéries; 96e Comm., *voir* J. Markovits, F. Pinte et A. H. Étémadi, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 960. Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious Diseases (U. S. Public Health Service), Grant AI-02838.

([2]) (*a*) A. H. Étémadi, *Thèse de Doctorat d'État*, Paris, 1965;
(*b*) A. H. Étémadi, *Colloque sur la Chimiotaxinomie*, Paris, 1965 [*Bull. Soc. bot. Fr.*, (sous presse)];
(*c*) A. H. Étémadi, *Chem. Phys. Lipids* (sous presse);
(*d*) A. H. Étémadi, *Colloque sur la Chromatographie pyrolytique*, École Polytechnique, Paris, 1966 [*J. Gas Chromatog.* (sous presse)].

([3]) A. H. Étémadi et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2640.

([4]) A. H. Étémadi et F. Pinte, *Comptes rendus*, 262, série D, 1966, p. 1151.

([5]) A. H. Étémadi, F. Pinte et J. Markovits, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1343.

([6]) A. H. Étémadi, F. Pinte et J. Markovits, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

([7]) Nous avons montré que l'étude du spectre infrarouge des mycolates de méthyle, des Corynebactéries, *Nocardia* et Mycobactéries permet la détermination de la configuration relative des centres asymétriques en position 2 et 3 ([2c]). Ce résultat est signalé notamment dans ([8]).

([8]) A. H. Étémadi, J. Markovits et F. Pinte, *Comptes rendus*, 263, série D, 1966, p. 835.

([9]) Tandis que notre article ([2c]) sur ce sujet est sous presse, une Note préliminaire donnant des résultats dans le même sens, vient de paraître : D. E. Minnikin et N. Polgar, *Chem. Communic.*, 1966, p. 648.

([10]) A. H. Étémadi et O. Torquebiau, Résultats inédits signalés dans ([11]).

([11]) A. H. Étémadi et J. Gasche, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 2095.

([12]) F. H. Stodola, A. Lesuk et R. J. Andersob, *J. Biol. Chem.*, 126, 1938, p. 505.

([13]) (*a*) J. Asselineau et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 126; (*b*) J. Asselineau et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 335.

([14]) C. Malani et N. Polgar, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3092.

([15]) Pour la définition des termes *thréo* et *érythro*, nous avons adopté celle de M. Newmann, *Steric effects* in *Org. Chem.*, Ed. Wiley and Sons, New York, 1956.

([16]) J. Markovits, F. Pinte et A. H. Étémadi, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 960.

([17]) A. H. Étémadi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1537.

([18]) Par ailleurs, on observe les pics du tétracosanoate de méthyle qui présente 5 % environ des esters de pyrolyse.

([19]) Nous soulignons, dans ce qui suit, le pic le plus important dans chaque série.

([20]) Les spectres de masse ont été mesurés à l'aide d'un appareil MS 9 par MM. B. C. Das et P. Varenne.

([21]) D. E. Minnikin et N. Polgar, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2643.

([22]) Sans entrer ici dans les détails, disons par exemple que les auteurs admettent un déplacement vers les champs forts pour un proton du cycle par suite de la présence d'un méthoxyle au voisinage ou encore que la présence de C=O en α du cycle pour les acides β-mycoliques, n'a aucune influence sur le déplacement chimique d'aucun proton de ce cycle etc....

(*Institut de Chimie des Substances naturelles C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la conductibilité électrique du mélange nitrate de sodium-nitrate de thallium fondu.* Note (*) de M. SERGE BRILLANT, présentée par M. Louis de Broglie.

Les variations de la conductibilité électrique du mélange $NaNO_3$-$TlNO_3$ à l'état fondu ont été déterminées en fonction de la température. Les écarts à l'idéalité conductimétrique, obtenus en considérant que les volumes molaires sont additifs, sont plus grands que pour le mélange $AgNO_3$-$TlNO_3$.

La conductibilité électrique spécifique des mélanges binaires nitrates alcalins-nitrate de thallium à l'état fondu n'a été déterminée, en fonction de la température, que pour une fraction molaire de 0,5 en $TlNO_3$ (1).

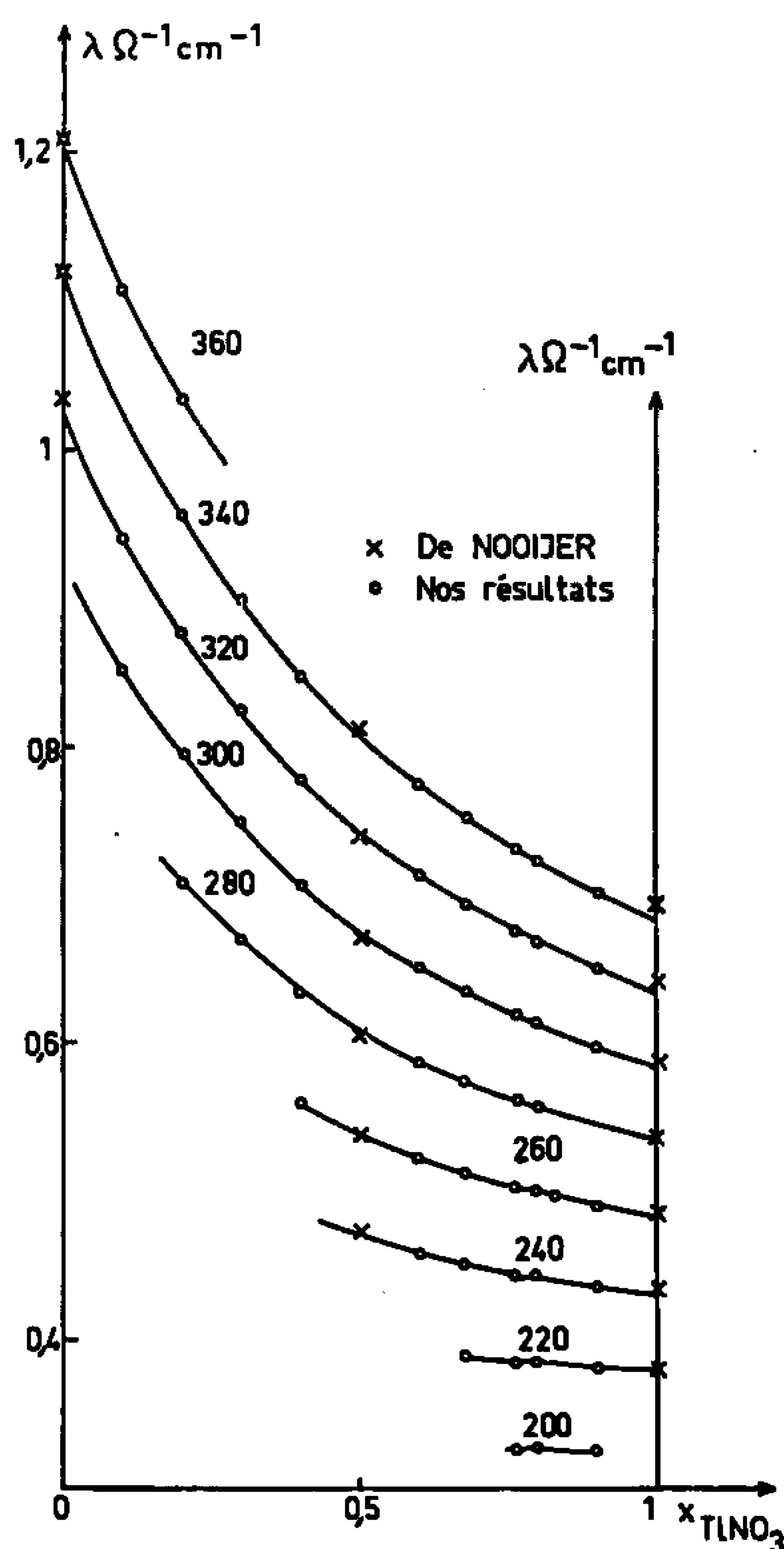


Fig. 1.

Nous avons étudié cette propriété, pour le mélange $NaNO_3$-$TlNO_3$, sur tout le domaine de concentration, par une méthode décrite antérieurement (2).

Les expériences ont été effectuées comme précédemment pour le mélange $AgNO_3$-$TlNO_3$ (3), mais avec des cellules en silice, la conductibilité du

$$\lambda = a + bt\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}.$$

Composition en fraction molaire de $TlNO_3$.	— a.	$b.10^3$.	Domaine de température (°C).
$x = 0$	$0,467_4$	$4,66_7$	310–345
	$0,370_3$	$4,38_6$	345–374
	$0,319_5$	$4,25_0$	374–400
$x = 0,1$	$0,482_1$	$4,44_4$	300–322
	$0,419_5$	$4,25_0$	322–347
	$0,287_5$	$3,87_0$	347–358
$x = 0,2$	$0,504_6$	$4,33_3$	280–298
	$0,430_2$	$4,08_3$	298–318
	$0,392_9$	$3,96_6$	318–350
	$0,310_3$	$3,73_0$	350–358
$x = 0,3$	$0,473_4$	$4,08_3$	270–282
	$0,422_7$	$3,90_3$	282–316
	$0,348_1$	$3,66_7$	316–350
$x = 0,4$	$0,401_2$	$3,69_6$	260–286
	$0,357_3$	$3,54_3$	286–317
	$0;325_9$	$3,44_4$	317–342
	$0,279_3$	$3,30_8$	342–354
$x = 0,5$	$0,359_9$	$3,45_8$	240–288
	$0,323_9$	$3,33_3$	288–326
	$0,276_3$	$3,18_7$	326–350
	$0,238_8$	$3,08_0$	350–360
$x = 0,6$	$0,324_1$	$3,25_9$	230–280
	$0,288_8$	$3,13_3$	280–314
	$0,255_8$	$3,02_8$	314–350
$x = 0,68$	$0,285_6$	$3,07_1$	210–293
	$0,253_0$	$2,96_0$	293–320
	$0,222_2$	$2,86_4$	320–346
$x = 0,764$	$0,267_0$	$2,96_1$	200–280
	$0,243_0$	$2,87_5$	280–315
	$0,183_6$	$2,68_7$	315–340
$x = 0,8$	$0,248_1$	$2,87_7$	170–281
	$0,221_1$	$2,78_1$	281–313
	$0,191_6$	$2,68_7$	313–336
$x = 0,9$	$0,220_6$	$2,73_3$	200–290
	$0,182_0$	$2,60_0$	290–340
$x = 1$	$0,191_0$	$2,58_8$	210–285
	$0,162_2$	$2,48_7$	285–340

pyrex n'étant pas négligeable au-dessus de 270°C. Nous donnons dans le tableau les équations des courbes obtenues pour quelques-unes des concentrations étudiées, la figure 1 montrant quelques isothermes de conductibilité spécifique. Nous observons, comme pour le nitrate d'argent ([2]) des points particuliers, vers 345 et 374°C pour le nitrate de sodium et 285°C pour le nitrate de thallium.

En absence de données sur les densités, nous considérons que les volumes molaires sont additifs. Dans ce cas, selon Buckle ([4]), le mélange se conduit de manière idéale vis-à-vis des propriétés de transport si les conductibilités électriques spécifiques sont additives.

$$\lambda_{id} = \sum_i x_i \lambda_i,$$

x et λ étant respectivement la fraction molaire et la conductibilité, l'indice i se rapportant au sel pur.

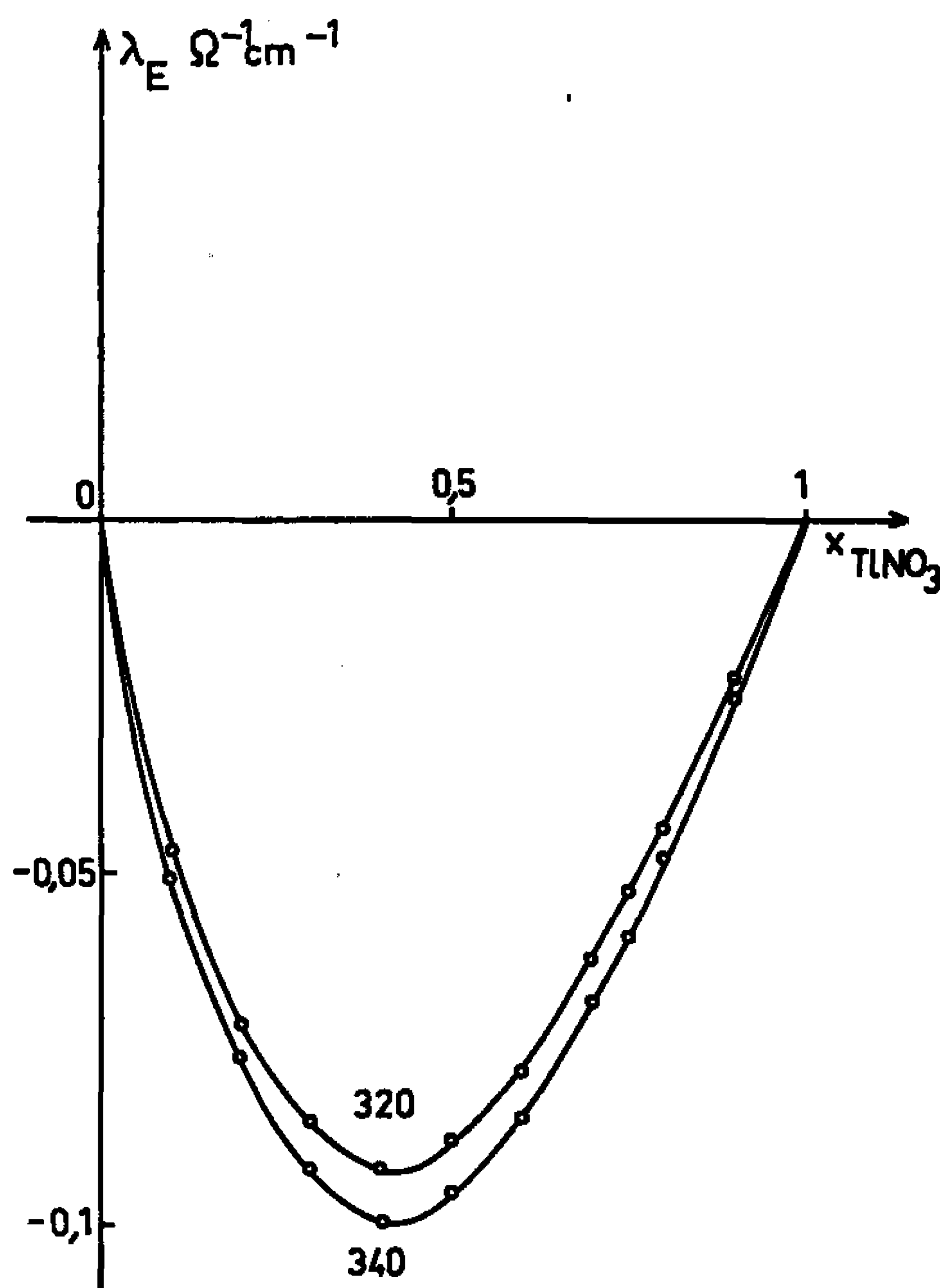


Fig. 2.

Nous déterminons alors l'écart λ_E à l'idéalité :

$$\lambda_E = \lambda - \lambda_{id},$$

où λ est la conductibilité expérimentale.

Nous donnons sur la figure 2 quelques isothermes de conductibilité d'excès. λ_E toujours négatif, est, en valeur absolue, maximale pour une fraction molaire de 0,42 en $TlNO_3$. A cette concentration la déviation relative $100\,\lambda_E/\lambda_{id}$ est de 11 % à 320°C.

Pour le mélange $AgNO_3$-$TlNO_3$ ([5]), un écart maximal de 6,3 % a été observé pour une fraction molaire de 0,46 en $TlNO_3$. La valeur plus grande de la déviation $100\,\lambda_E/\lambda_{id}$, pour le mélange $TlNO_3$-$NaNO_3$, pourrait

s'expliquer, au moins qualitativement en considérant, comme de Nooijer [1], que le rayon ionique de l'argent est supérieur à celui du sodium.

La comparaison des résultats des mesures de conductibilité pour les différents mélanges nitrate d'argent ou de thallium avec les nitrates alcalins nous permettra de préciser ce point, et l'influence possible d'autres facteurs, tels que les forces de dispersion, pouvant intervenir dans ces mélanges.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

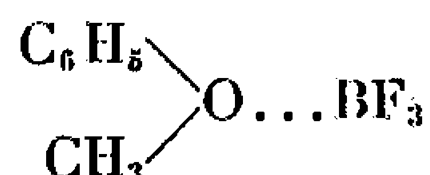
[1] B. DE NOOIJER, *Thèse*, Amsterdam, décembre 1965.
[2] S. BRILLANT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 447.
[3] S. BRILLANT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 865.
[4] E. R. BUCKLE et P. E. TSAOUSSOGLOU, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 2144.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'absorption infrarouge du composé d'addition anisol-trifluorure de bore.* Note (*) de Mme **Éliane Taillandier** et M. **Marc Taillandier**, présentée par M. Jean Lecomte.

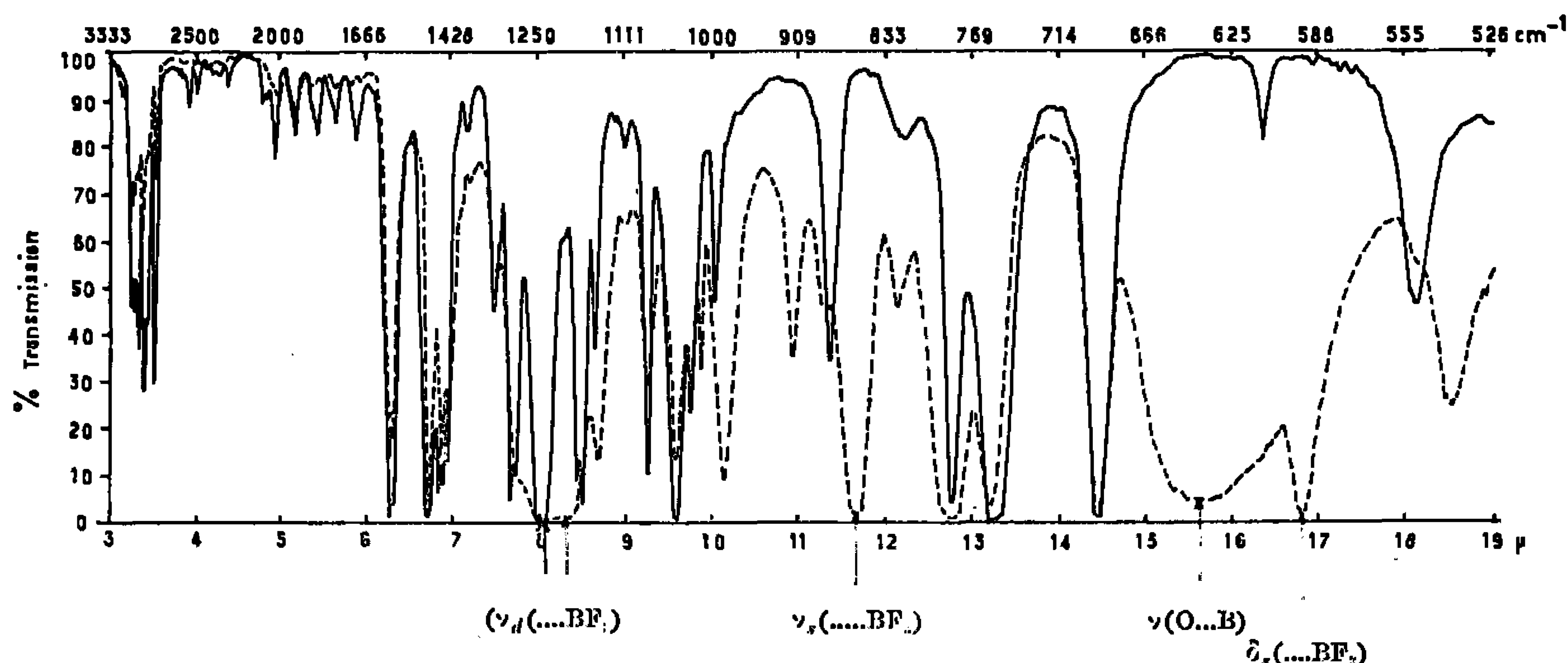
Dans le cadre des recherches que nous avons effectuées ([1]) sur les complexes formés par le trifluorure de bore, nous avons analysé les spectres d'absorption infrarouge de l'anisol et du complexe équimoléculaire $C_6H_5OCH_3...BF_3$. Nous donnerons ici plus particulièrement les résultats propres à l'accepteur; ceux relatifs au donneur seront développés ultérieurement.

Nous indiquerons par ailleurs les problèmes techniques et les difficultés que nous avons rencontrés pour préparer et examiner le complexe liquide 1-1,



et les mélanges 12 et 25 % en poids de BF_3.

Les spectres sont enregistrés (10 000-500 cm^{-1}) sur spectrographe à réseaux « Leitz »; les cuves (épaisseur $\leq$ 10 μ) sont équipées de fenêtres de NaCl ou KBr, parfaitement desséchées.



Comparaison des spectres de l'anisol
et de l'anisol-trifluorure de bore à l'état liquide (film de 11 μ).

La figure permet de comparer les spectres de l'anisol pur et de son complexe avec le trifluorure de bore. Il apparaît dans le spectre de $C_6H_5OCH_3...BF_3$, trois groupes de bandes : 1° bandes propres à l'accepteur BF_3 complexé; 2° bandes propres à la liaison B...O; 3° bandes propres au donneur $C_6H_5OCH_3$ complexé. Ce sont les deux premières que nous examinerons seules ici (tableaux I et II).

Fréquences de l'accepteur ...BF_3 dans $C_6H_5OCH_3...BF_3$. — Nous notons, dans le tableau I (5e ligne), trois types de vibrations pour le complexe :

TABLEAU I.

	ν_d.	ν_s.	δ_s.	δ_d.
BF_3 (gazeux) (6)	1454	888	691	480
D_{3h}	E′ active	A'_1 inactive	E′ active	E′ active
$Br\,C_6H_4OCH_3\ldots BF_3$ (*)	1245 / 1213	854	–	Hors domaine
$Cl\,C_6H_4OCH_3\ldots BF_3$ (*)	1244 / 1213	856	–	» »
$C_6H_5OCH_3\ldots BF_3$ (*)	1245 A′ / 1202 A″	856	594	» »
C_s		A′	A′	» »
$(CH_3)_2O\ldots{}^{11}BF_3$ [(8), (9)]	1214 / 1173	817	507	–
$(C_2H_5)_2O\ldots{}^{11}BF_3$ [(8), (9)]	1208 / 1165	828 (ou 760)	500	–
$(CH_2)_4O\ldots{}^{11}BF_3$ (9)	1195 / 1155	817 (ou 720)	503	–
$(CH_3)_2S\ldots BF_3$ (9)	1180	820	465	–
$(CH_3)_3N\ldots{}^{11}BF_3$ (10)	1142	932	547	340
BF_4^- (7)	984	769	524	593
T_d	F_2 active	A_1 inactive	F_2 active	E inactive

(*) Résultats de l'analyse préliminaire des spectres $Cl\,C_6H_4OCH_3\ldots BF_3$; $Br\,C_6H_4OCH_3\ldots BF_3$ que nous avons examinés.

Nous avons utilisé le trifluorure de bore naturel contenant 80 % de ^{11}B.

A. Vers 856 cm^{-1} une bande forte apparaît pour le complexe; nous l'attribuons à ν_s. Cette fréquence de valence symétrique de BF_3 est inactive en absorption infrarouge du gaz (BF_3 libre ayant la symétrie D_{3h}).

Par contre, pour $\ldots BF_3$ complexé, l'observation de 856 cm^{-1} correspondrait à l'apparition de la forme pyramidale dont l'existence a été déduite des études par diffraction électronique (2) de $(CH_3)_2O\ldots BF_3$ et aux rayons X de $(CH_3)_3N\ldots BF_3$ (3).

B. L'existence dans le massif très intense, de deux composantes à 1245 et 1202 cm^{-1} est attribuable à la levée de dégénérescence de la vibration de valence ν_d du groupement BF_3 (1454 cm^{-1} pour BF_3 gazeux). Localement, le groupement $O\ldots BF_3$ possède une symétrie C_{3v}; mais, pour l'ensemble anisol $\ldots BF_3$, la symétrie totale peut n'être que C_s.

Une difficulté se présente néanmoins dans cette attribution. Le spectre de l'anisol pur comporte déjà à 1245 cm^{-1}, une bande intense attribuée à une vibration $\nu(\widehat{CCO})$, couplée aux pulsations du noyau benzénique (4).

Nous pouvons supposer, que, comme dans le cas des fréquences $\nu(\widehat{COC})$ de $(CH_3)_2O\ldots BF_3$ ou $\nu(\widehat{CSC})$ de $(CH_3)_2S\,BF_3$ (10), cette fréquence varie peu en position, et se trouve masquée par les vibrations de valence ν_d de BF_3.

C. *La fréquence très intense* 594 cm^{-1} que nous observons, est vraisemblablement la fréquence δ_s; toutefois, il y a une difficulté dans le choix entre δ_s et δ_d. (Pour BF_3 gazeux, δ_s et δ_d se situent à 691 et 480 cm^{-1}.)

COMPARAISON DES FRÉQUENCES DE ...BF_3 POUR DIVERS COMPLEXES. — En accord avec l'hypothèse de Lewis ([5]), les fréquences de ...BF_3 complexé se situent entre celles de BF_3 libre et de BF_4^- (attributions du tableau I).

Il était intéressant de comparer divers complexes avec des donneurs de basicité croissante; c'est ce qu'apporte le tableau I qui met en parallèle nos résultats sur anisol (et dérivés) et ceux d'autres auteurs [([8]), ([9])]. *On voit que les fréquences* ν_s BF_3 *et* ν_d...BF_3 *décroissent quand la basicité du donneur croît :* $C_6H_5OCH_3$, $(CH_3)_2O$, $(C_2H_5)_2O$, $(CH_2)_4O$.

FRÉQUENCE PROPRE A LA LIAISON O...B. — Les fréquences ν_3 de BF_3 et O...B (ou N...B) sont couplées entre elles [([9]), ([10])]. Nous attribuons cependant la bande très large à 635 cm^{-1} à la vibration O...B du complexe anisol ...BF_3. Le tableau II montre que la fréquence $\nu_{O...B}$ s'abaisse quand la force du complexe diminue, de $(C_2H_5)_2O$...BF_3 à $BrC_6H_4OCH_3$...BF_3. Signalons enfin que, pour $C_6H_5OCH_3$...BCl_3, nous avons observé une bande large vers 643 cm^{-1} environ.

TABLEAU II.

Donneur.	Fréquences ν_B (cm^{-1}).	Donneur.	Fréquencces ν_B (cm^{-1}).
$(CH_3)_3N$...$^{11}BF_3$ ([10])	692	φOCH_3...BF_3 (*)	635
$(CH_3)_2O$...$^{11}BF_3$ [([8]), ([9])]	666	Cl φOCH_3...BF_3 (*)	617
$(C_2H_5)_2O$...$^{11}BF_3$ [([8]), ([9])]	666	Br φOCH_3...BF_3 (*)	609
$(CH_2)_4O$...$^{11}BF_3$ ([9])	630	$(CH_3)_2S$...$^{11}BF_3$ ([9])	610

(*) Résultats de l'analyse préliminaire des spectres de CL $C_6H_4OCH_3$...BF_3; Br $C_6H_4OCH_3$...BF_3 que nous avons examinés.

Nous avons utilisé le trifluorure de bore naturel contenant 80 % de ^{11}B.

L'existence de la bande large à 635 cm^{-1}, attribuable à O...B, implique que l'anisol se comporte vis-à-vis de BF_3 comme un donneur *n*. Bradford et Drago ([11]) indiquent pour l'anisol...phénol la présence de deux complexes de type *n* et de type π qui ne semblent pas exister ici.

Nous avons d'ailleurs vérifié spectroscopiquement la très faible solubilité de BF_3 dans le benzène [$2,4.10^{-3}$ mole/mole d'après ([12])].

La largeur anormale de la bande caractéristique de la liaison O...B est à rapprocher de la largeur des bandes caractéristiques des ponts d'hydrogène.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

([1]) Mme E. TAILLANDIER et M. TAILLANDIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1522.
([2]) S. H. BAUER, G. R. FINLAY et A. W. LANBENGAYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 889 et 67, 1945, p. 339.
([3]) S. GELLER et J. L. HOARD, *Acta. Cryst.*, 4, 1951, p. 399.

(4) M. T. Forel, Ch. Garrigou-Lagrange, J. Gemin et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1047.

(5) J. Lewis, J. R. Miller, R. L. Richards et A. Thompson, *J. Chcm. Soc. London*, 1965, p. 5850.

(6) G. Herzberg, *Infrared Raman Spectra II*, Van Nostrand Co., New York, 1945.

(7) Nakamoto, *Infrared Specirum of Inorganic and coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.

(8) G. M. Begum, W. H. Flechter et A. A. Palko, *Spcctrochim. Acta*, 18, 1962, p. 655.

(9) J. Le Calve, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1964.

(10) R. L. Amster et R. C. Taylor, *Spectrochim. Acta.*, 20, 1964, p. 1487.

(11) Bradford, B. Wayland et Russel S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5240.

(12) Ch. M. W. Heeler et H. P. Keating, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1171.

(*Laboratoire de Recherches physiques,*
Département infrarouge, Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement polarographique du diéthyldichloroétain.* Note (*) de Mlle **Marguerite Devaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction en milieu aqueux du diéthyldichloroétain a lieu en un stade de 2$\mathcal{F}$ réversible en milieu acide ou neutre et irréversible en milieu basique. Le produit réduit, le radical $(C_2H_5)_2Sn^{••}$ se polymérise rapidement; l'adsorption des produits réduits provoque une cassure de la vague. En milieu basique, les deux espèces en équilibre sont réduites en deux vagues distinctes.

L'étude polarographique des dialkyl ou aryl-dihalogénoétain a fait l'objet d'assez nombreux travaux; en milieu aqueux la réduction aurait lieu en un seul stade de 2$\mathcal{F}$ (1), M. D. Morris nous a communiqué ses travaux en cours sur la réduction du cation aquodiéthylétain (IV) (6); en milieu hydroalcoolique ou organique, deux stades de 1$\mathcal{F}$ se produiraient [(2) à (5)].

Nous avons travaillé en solution aqueuse en présence de tampons constitués par des solutions d'acide fort, d'acide fort-acétate, d'acétate d'ammonium, de soude-chlorure d'ammonium ou hydrogénocarbonate. L'électrolyte support est le perchlorate de sodium, la force ionique constante est égale à 0,2.

La réduction a toujours lieu en un stade de 2$\mathcal{F}$. Il se forme le radical $(C_2H_5)_2Sn^{••}$, peu soluble. La figure représente l'évolution des polarogrammes avec le pH.

1. Réduction en milieu acide. — pH <5. — Dans ce domaine, il existe essentiellement en solution l'ion $[(C_2H_5)_2Sn(H_2O)_4]^{2+}$ (7).

La réduction a lieu en trois vagues A, B_1, B_2. Les deux dernières disparaissent par dilution; pour des concentrations $c \leqq 2.10^{-4}$ mol.l^{-1} seule A subsiste. A et B_1 possèdent les caractères de vagues d'adsorption; les courants limites i_A et i_{A+B_1} sont indépendants du pH; par addition d'ions Cl^- i_A diminue. La diffusion régit l'ensemble de la réduction, le courant total est sensiblement proportionnel à la concentration. La pente des droites $\log(i_d - i) = f(E)$ aux grandes dilutions confirme la réversibilité de la réaction (6). Cependant le tracé des polarogrammes sur une électrode à goutte *pendante* montre que le radical $(C_2H_5)_2Sn^{••}$ se polymérise assez rapidement et que radical et polymère sont adsorbés, ce qui est confirmé par la courbe électrocapillaire et les courbes *i-t*.

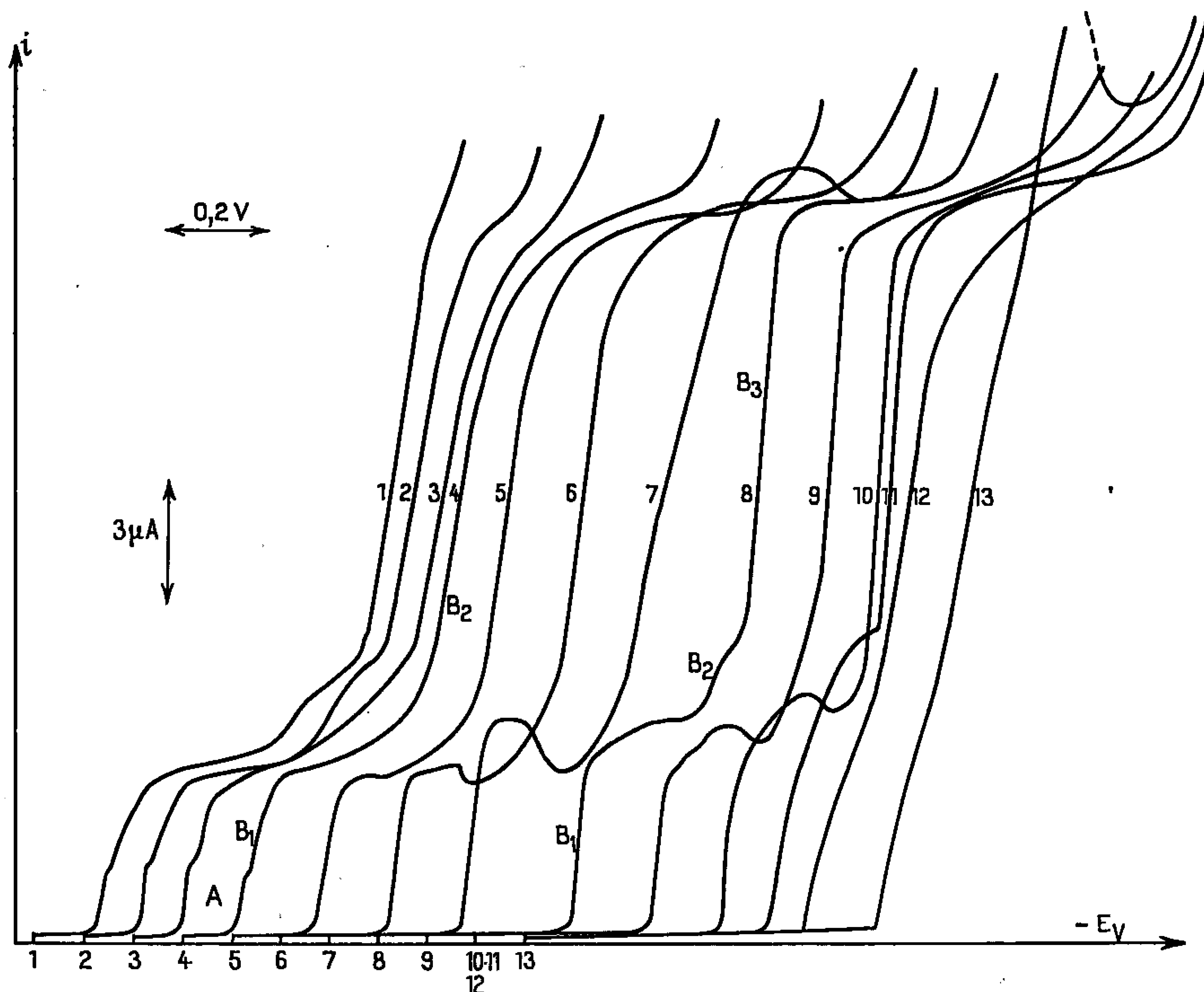
Le polarogramme peut donc s'interpréter de la manière suivante : l'adsorption du radical facilite la réduction réversible, celle des polymères inhibe la réaction :

— A est une prévague d'adsorption classique;

— B_1 correspond à la réduction « normale » du cation, sa hauteur est limitée par l'adsorption du polymère;

— selon B_2 la fin de la réduction inhibée est observée, le potentiel de demi-vague étant voisin du potentiel de désorption.

La cessation des phénomènes d'inhibition s'accompagne toujours, en l'absence de gélatine, d'une vague parasite C. D'autre part, B_2 présente



Influence du pH. $c = 2 . 10^{-3}$ **mol.l**$^{-1}$. **25°C 0,002 % gélatine. Courbes enregistrées à partir de — 0,5 V (E. C. S.). (1) $HClO_4$ N; (2) pH 1,2; (3) pH 2,0; (4) pH 3,5; (5) pH 4,5; (6) pH 5,5; (7) pH 7,4; (8) pH 9,1; (9) pH 9,9; (10) pH 10,9; (11) pH 12,1; (12) pH 12,7; (13) NaOH N.**

une cassure supplémentaire en milieu très acide qui disparaît par addition d'ions Cl^- et par dilution.

2. Réduction en milieu neutre. — $5 < pH < 9$. — Il se forme par hydrolyse l'hydroxyde $(C_2H_5)_2Sn(OH)_2$ avec passage par un point de condensation maximale [7].

Aux fortes concentrations, la réduction a lieu en deux vagues B_1 et B_2; vers $c = 5 . 10^{-4}$ mol.l^{-1}, A réapparaît aux dépens de B_1; en solution très diluée la réduction se fait selon une seule vague A. A et B_1 se confondent à toutes les concentrations en présence de gélatine, un maximum pouvant alors terminer B_1. A et B_1 possèdent les caractères de vagues d'adsorption. La diffusion régit l'ensemble de la réduction.

Le courant limite de $A + B_1$ est indépendant du pH; B_1 est déplacée vers les potentiels cathodiques par élévation du pH, ce qui est normal la réduction mettant en jeu deux protons.

Le tracé de la courbe électrocapillaire montre que le dépolarisant, le radical et les polymères sont adsorbés. Si nous admettons que la réaction est réversible ([6]), l'adsorption du dépolarisant aux fortes concentrations ne permet pas à la prévague A d'apparaître.

L'interprétation proposée est la suivante :

— A est une prévague due à l'adsorption du radical, elle est repoussée vers les potentiels négatifs par l'adsorption du dépolarisant;

— B_1 correspond à la réduction « normale » de l'hydroxyde, sa hauteur étant limitée par l'adsorption des polymères;

— selon B_2, la réduction inhibée et la réduction du dépolarisant adsorbé sont observées simultanément.

3. Réduction en milieu basique. — $9 < pH < 14$. — L'hydroxyde réagit sur les ions OH^- pour donner l'anion $[(C_2H_5)_2Sn(OH)_4]^{2-}$ ([8]).

La réduction a lieu en trois vagues B_1, B_2 et B_3. Les deux dernières se confondent par élévation de pH et par dilution. B_3 en l'absence de gélatine est terminée par un pic d'autant plus important que la force ionique et le pH augmentent. La hauteur de B_1 qui est toujours limitée avec la concentration diminue quand le milieu est plus basique. Le courant total est sensiblement proportionnel à la concentration. Par dilution, si le pH est inférieur à 10, B_2 et B_3 disparaissent, la réduction a lieu en une seule vague B_1; au contraire à pH supérieur à 10, quelle que soit la concentration, B_1 et B_2 subsistent, elles sont mal séparées cependant.

Aux fortes concentrations, à tout pH, B_1 conserve les caractères d'une vague d'adsorption ($i = kh$); pour $c \leq 5.10^{-4}$ mol.l^{-1} B_1 perd son caractère d'adsorption, prend un caractère de diffusion puis un caractère cinétique de plus en plus marqué quand le pH augmente. D'après les valeurs des potentiels de demi-vague, B_1 correspond à la réduction de l'hydroxyde et par conséquent B_2 à la réduction de l'anion.

Le tracé des courbes *i-t* et les polarogrammes sur goutte pendante confirment l'existence de phénomènes d'inhibition par le produit réduit. De plus, les pentes des droites $\log(i_d - i) = f(E)$ deviennent très supérieures à la valeur théorique 30 mV : la réaction devient donc de plus en plus irréversible quand le pH croît.

Nous pouvons donc dire que :

— B_1 correspond à la réduction de l'hydroxyde avec inhibition éventuelle par l'adsorption du produit réduit, elle est irréversible et prend un caractère cinétique en milieu très basique;

— suivant B_2 et B_3 on observe soit la réduction inhibée soit la réduction de l'anion.

4. Conclusion. — L'adsorption des polymères $[(C_2H_5)_2Sn]_n$ essentiellement inhibe l'ensemble de la réduction qui devient irréversible quand le pH augmente.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) L. Riccoboni et P. Popoff, *Att. Veneto Sci.*, Venezio, 107, Pt. II, 1949, p. 123.

(2) V. F. Toropova et M. K. Saikina, *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, Akad. Nauk. S. S. S. R., 1, 1953, p. 210; *Chem. Abstr.*, 48, 1954, p. 12579.

(3) M. K. Saikina, *Uchenye Zapiski Kazan. Gosudarst. Univ. im V. I. Ul'yanova Lenina Khim.*, 116, n° 2, 1956, p. 129; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 7191.

(4) R. B. Allen, *Univ. Microfilm L. C. Card*, n° Mic 59-2655; *Dissertation Abstr.*, 20, 1959, p. 897.

(5) R. E. Dessy, W. Kitching et T. Chivers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 453.

(6) M. D. Morris, Communication personnelle.

(7) R. S. Tobias, I. Ogrins et B. A. Nevett, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 638.

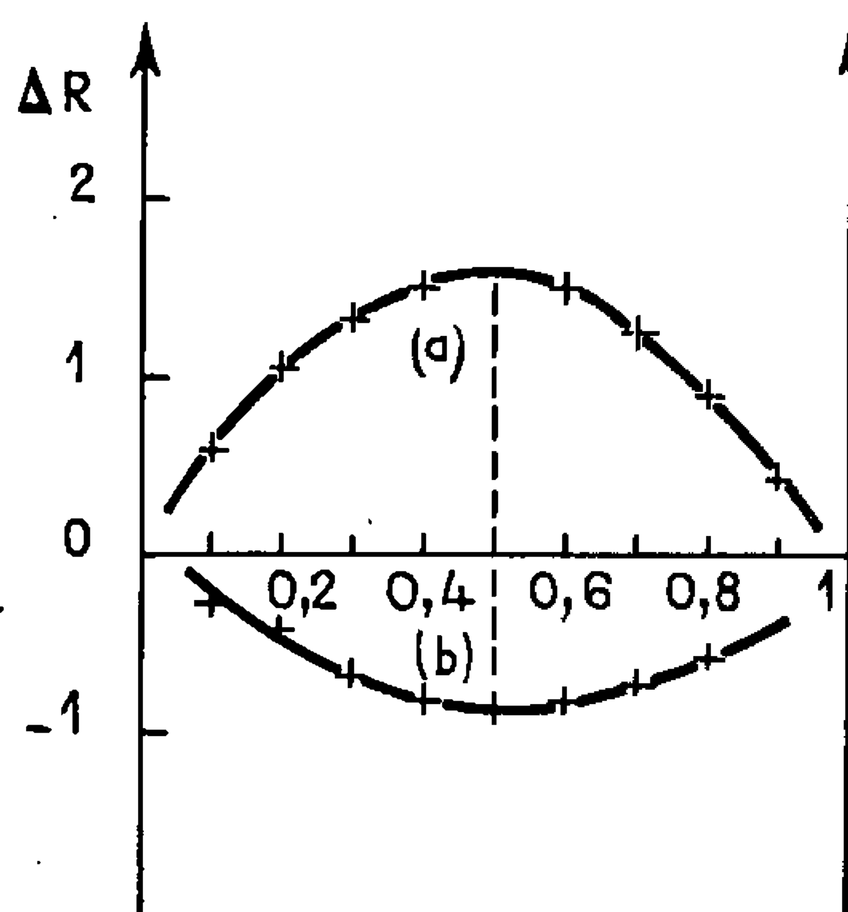
(8) R. S. Tobias et C. E. Freidline, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 215.

(I. N. S. de Chimie industrielle de Rouen Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative par réfractométrie et dipolmétrie des iodo-1-alcynes-1 et des n-iodoalcanes.* Note (*) de MM. **Guy Sellier** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude comparative des iodo-1-alcynes-1 et des *n*-iodoalcanes en solution par dipolmétrie et réfractométrie confirme le caractère très différent de l'atome d'iode selon qu'il est attaché à un radical saturé ou acétylénique.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré par spectroscopie d'absorption infrarouge qu'en présence de solvants donneurs d'électrons les *n*-iodoalcanes subissaient uniquement un effet de champ dû au milieu diélectrique environnant, les dérivés iodés acétyléniques donnaient au contraire des associations moléculaires du type transfert de charge.



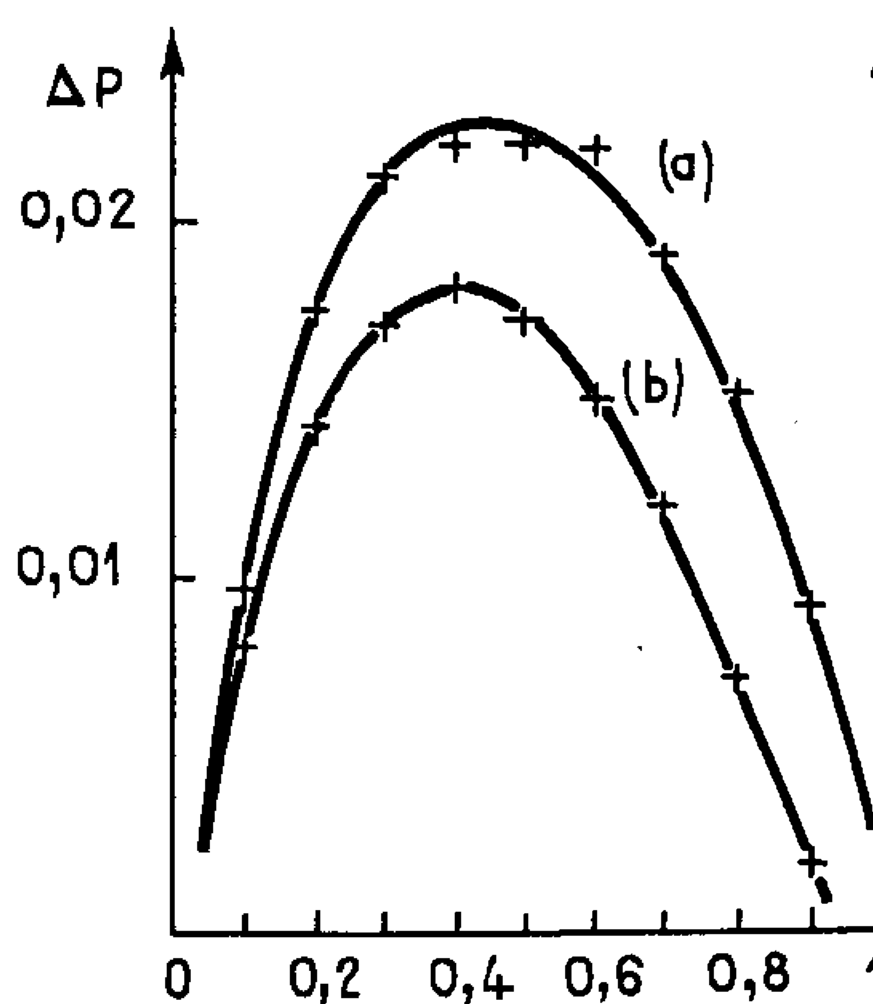


Fig. 1. Fig. 2.

(*a*) Iodo-1-pentyne-1; (*b*) Iodopentane.

Il nous a paru intéressant de continuer l'étude comparative de ces composés iodés par d'autres méthodes chimicophysiques.

1. Détermination des moments dipolaires. — Les valeurs obtenues pour les dérivés halogénés alcaniques et acétyléniques à l'état liquide pur sont rassemblées dans les colonnes 1 et 2 du tableau I.

Tableau I.

X.	1. $C_5H_{11}X$.	2. C_5H_7X.	3. C_5H_7X (calculé).	4. $\Delta\mu$.
Cl	2,01	1,24	1,23	—0,01
Br	1,93	1,11	1,15	+0,04
I	1,73	0,76	0,95	+0,19

Pentyne-1 = 0,78 D.

Erreur sur les mesures : ± 0,03 D.

2. Le calcul du moment dipolaire des halogénoalcynes en appliquant la règle de sommation des vecteurs conduit aux valeurs de la troisième colonne du tableau : on sait en effet que le groupement —C≡C—X est linéaire, et que la répartition électronique sur les deux atomes de carbone correspond à la formule R—C≡C—X ([2]). Si l'écart (colonne 4) entre la valeur calculée et la valeur expérimentale est négligeable pour les dérivés chloré et bromé, il n'en est plus de même pour le dérivé iodé; cet écart s'explique par la contribution de la structure de résonance R—$^{\delta}$C=C=C—$^{\delta}$X qui confère aux iodo-1-alcynes-1 un pouvoir accepteur d'électrons.

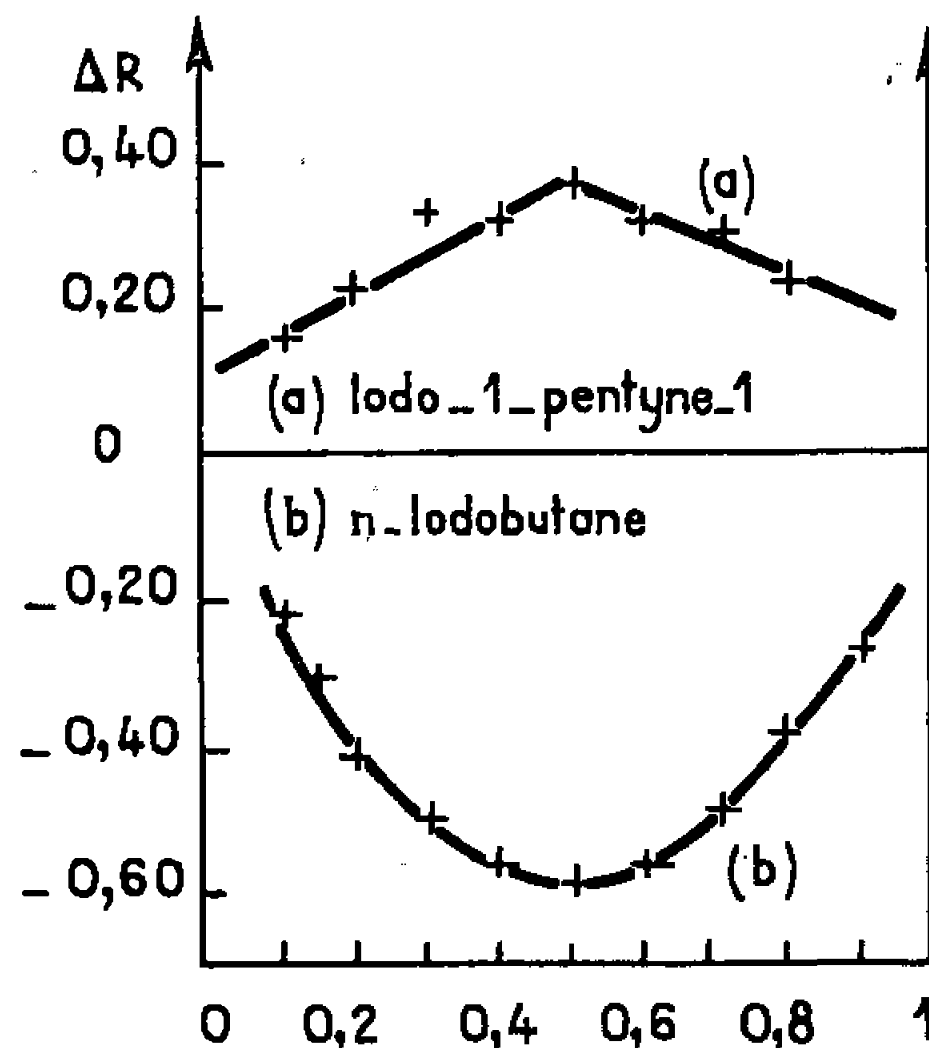


Fig. 3.

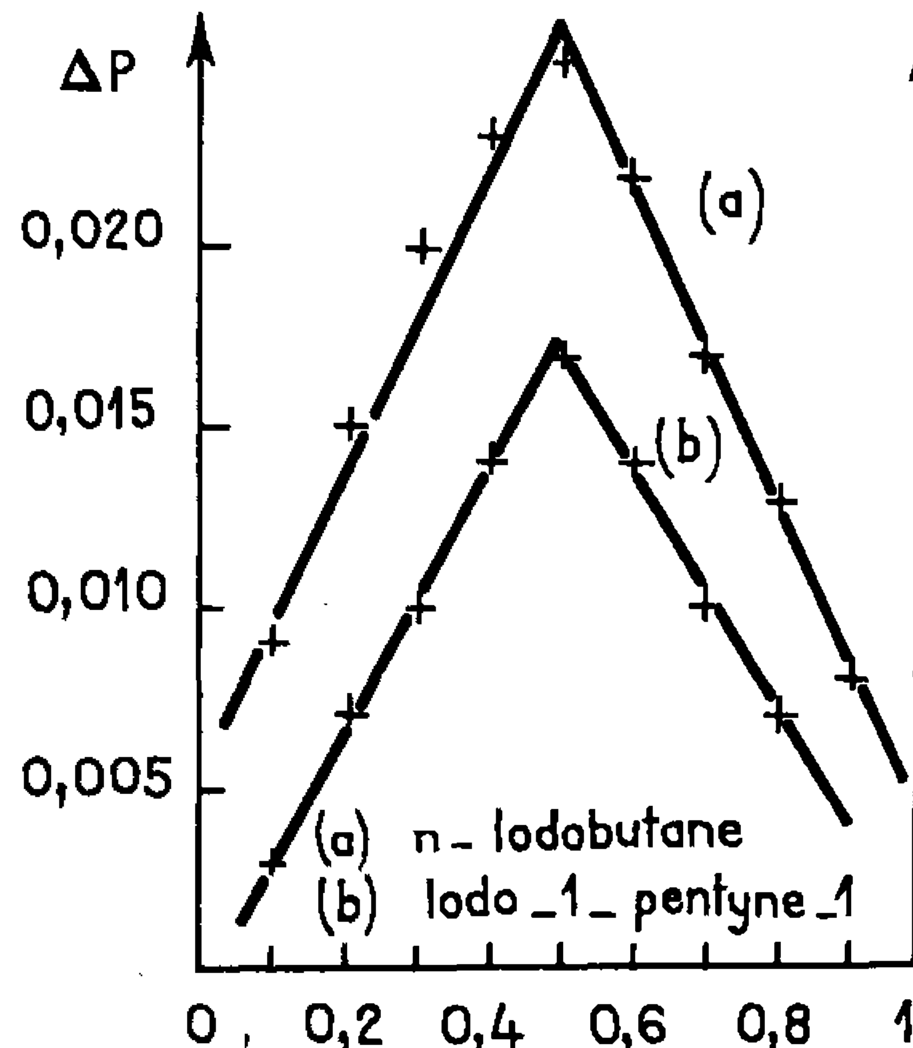


Fig. 4.

Cette interprétation, en accord avec nos résultats précédents ([1]) explique également la singularisation dans ce qui suit de l'iodo-1-pentyne-1 en solution, lorsqu'on le compare au *n*-iodopentane.

3. ÉTUDE DES MÉLANGES BINAIRES D'IODOPENTANE OU D'IODO-1-PENTYNE-1 EN SOLUTION PAR RÉFRACTOMÉTRIE ET DIPOLMÉTRIE. — Nous avons utilisé la méthode des variations continues de Job ([3]) appliquée à deux grandeurs dont l'additivité est directement liée aux propriétés électriques des molécules :

a. La réfraction moléculaire qui est proportionnelle à la somme des polarisations atomiques et électroniques

$$R_D = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 0{,}95\,(P_E + P_A) \quad ([4]).$$

b. La « polarisation » du mélange déterminée par la relation récente de Barriol ([5]) qui est une adaptation de la théorie classique d'Onsager

$$P = \frac{(D-n^2)\,(2D+n^2)}{D\,(n^2+2)^2} = \frac{4\pi N}{9kT}\sum N_k \mu_k^2 \quad ([4]).$$

3.1. *Mélange binaire : dérivés iodés* + CCl_4. — Les diagrammes de Job relatifs à ΔR et ΔP sont représentés sur les figures 1 et 2.

Les différences entre les valeurs théoriques et expérimentales de la réfraction moléculaire et de la polarisation sont plus petites pour le dérivé iodé saturé que pour le composé acétylénique. Si les écarts sont de même signe pour ΔP, ceux que présente la réfraction moléculaire sont de signe contraire. Ce résultat extrêmement intéressant avec un solvant considéré généralement comme « inerte » prouve un comportement différent

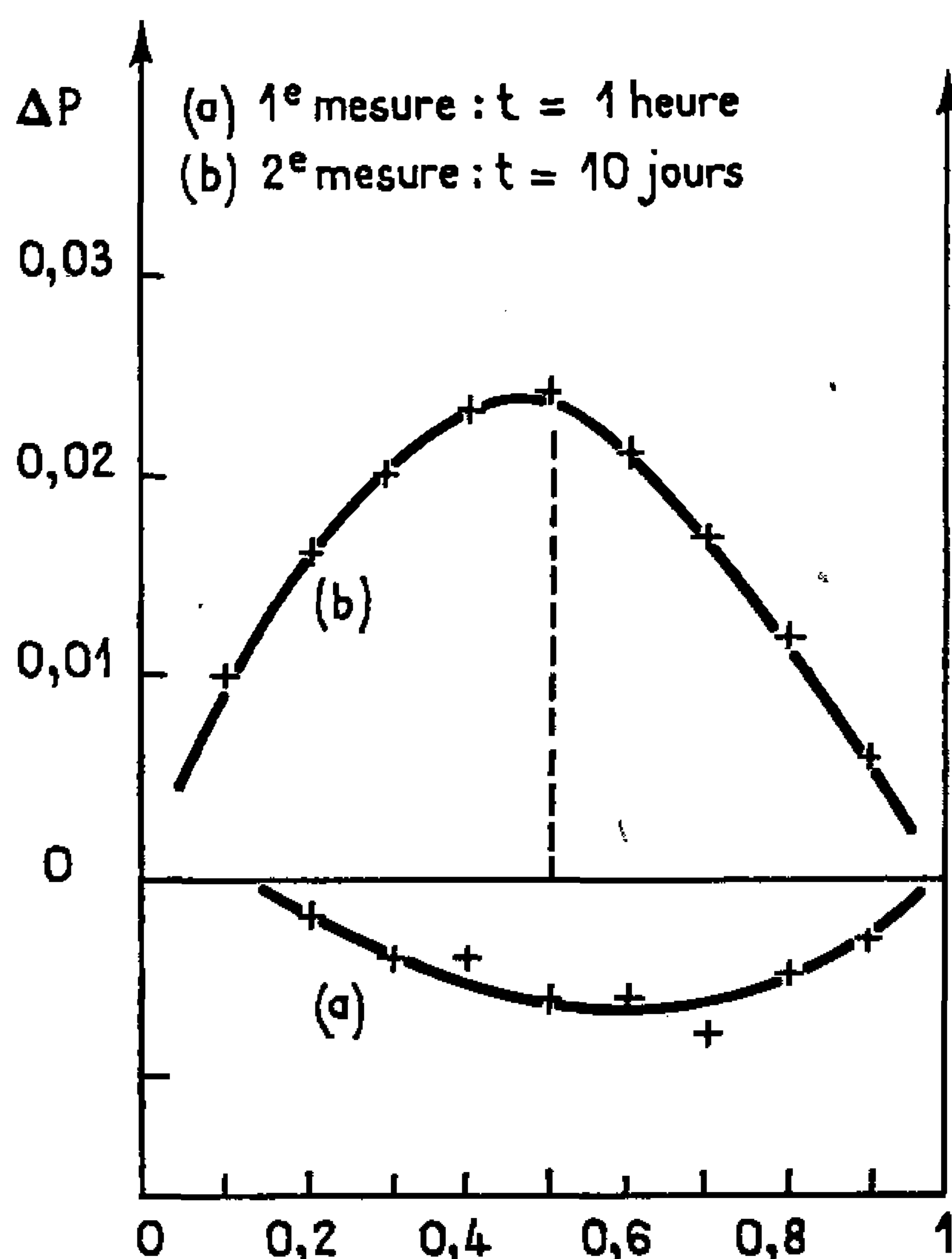


Fig. 5.

des deux composés iodés dans le CCl_4. L'étude de ces deux dérivés iodés en solution dans le CCl_4 par spectroscopie d'absorption ultraviolette ([6]) montre que seul l'iodo-1-alcyne-1 donne lieu à la formation d'association moléculaire du type 1-1 (diagramme de Job).

Remarque. — Dans le CCl_4 les solutions d'iodopentane sont roses tandis que celles d'iodo-1-pentyne-1 sont rouges brunes. On rapprochera ces observations de celles faites sur les solutions d'iode; on sait en effet que seules les solutions d'iode rouges brunes correspondent à la formation de complexes selon la théorie de Mulliken ([7]).

3.2. *Mélange binaire : dérivés iodés* + *butoxybutane.* — Comme dans l'exemple précédent les écarts des réfractions moléculaires sont de signe contraire (*fig.* 3) et ceux des polarisations sont de même sens (*fig.* 4) mais l'iodo-1-pentyne-1 dans ce dernier cas présente un écart moins important que l'iodobutane.

Les déterminations de R_D et P pour les diverses solutions ont été faites sitôt la préparation des mélanges. L'anomalie observée sur la figure 4 ($\Delta P_b < \Delta P_a$) s'explique par le fait que la formation du complexe entre l'iodo-1-pentyne-1 et un composé organique oxygéné (cétones, éthers) dépend du facteur temps. En effet, les valeurs de ΔP pour de tels mélanges augmentent avec cette variable. Le meilleur exemple en est donné par le mélange iodo-1-pentyne-1 + dioxanne (*fig.* 5). Une heure après la préparation des solutions les valeurs des ΔP sont négatives; la position du minimum du diagramme de Job est mal définie, il est difficile de préciser si l'interaction est du type 1-1 ou 1-2. Puis au fur et à mesure que les solutions « vieillissent » les valeurs de ΔP deviennent positives et augmentent jusqu'à l'établissement d'un équilibre stable au bout de 15 jours environ; équilibre qui correspond à la formation d'un complexe du type 1-1.

En conclusion : Le comportement des iodo-1-alcynes-1 en solution (CCl_4, solvants oxygénés) diffère de celui des iodoalcanes; même le tétrachlorure de carbone considéré comme apolaire donne des associations moléculaires avec les dérivés iodés acétyléniques.

La mesure des ΔR par la méthode de Job semble être un moyen excellent qui permet de distinguer les effets de champ, des effets d'interaction spécifiques que subissent les dérivés iodés saturés et les iodo-1-alcynes-1.

La variation des ΔP en fonction du temps met en évidence que la formation des complexes de transfert de charge des iodo-1-alcynes-1 dépend beaucoup de ce dernier facteur.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

(1) G. SELLIER et B. WOJTKOWIAK, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 974.
(2) H. NORMANT, *Chimie organique*, Masson, Paris, 1963, p. 103.
(3) P. JOB, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.
(4) Les symboles ont leur signification habituelle sauf D qui exprime la constante diélectrique.
(5) J. BARRIOL et A. WEISSBECKER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2831.
(6) G. SELLIER et B. WOJTKOWIAK, Mémoire à paraître.
(7) R. S. MULLIKEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 845.

(*Laboratoire de Spectrochimie, Faculté des Sciences,
38, boulevard Michelet, Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de composés métalliques d'acides mercapto-carboxyliques. Complexes condensés de cations du groupe* I B. Note (*)

de MM. **Serge Combet**, **Maurice Estienne** et **Claude Rossi**, présentée par M. Georges Champetier.

Les complexes 1 : 1 acide mercaptosuccinique —Ag(I) ou Cu(I) sont des décamères étudiés par polarographie, potentiométrie et cryométrie et dont la stabilité attribuée essentiellement à la liaison soufre-métal peut s'expliquer par une structure cyclique.

De nombreux complexes hydrosolubles entre des cations de métaux de transition et des molécules possédant une fonction thiol, substituée ou non, ainsi qu'une autre groupement donneur d'électrons ont été mis en évidence par Leussing [(1), (2)] et Kolthoff [(3), (4)] notamment. La stabilité exceptionnelle de ces composés est attribuée par certains auteurs (5) à la formation de chélates hétérocycliques à cinq ou six atomes analogues à ceux des complexes métalliques des aminoacides. Par contre, d'autres auteurs (6), se basant sur la condensation des complexes qu'ils ont étudiés proposent des structures de polymères linéaires où le cation est lié à la fois au soufre et, par exemple, à l'oxygène du groupement carboxyle. L'étude résumée ici de l'action de l'acide mercaptosuccinique (RSH_3) sur des cations du groupe I B entre donc dans le cadre de ces recherches.

Dans des solutions tamponnées à pH 7 de mercaptosuccinate RSH^{2-} et de nitrate d'argent dans des rapports de concentration $r = (Ag^+)/(RSH^{2-})$ variant de 0 à 1, la polarographie prouve l'existence d'un complexe de composition Ag/RS = 1 : 1. L'analyse des courbes de titrage acidobasique de solutions avec des valeurs de r correspondant aux précédentes confirme cette stœchiométrie et montre en outre que l'ion argent se substitue à l'hydrogène lié au soufre sans provoquer simultanément la libération de l'un des protons carboxyliques. Il est difficile d'en déduire que le groupement carboxylate n'apporte aucune contribution à la structure du composé mais son influence est certainement de faible importance. L'irréversibilité des vagues polarographiques et le manque de stabilité des mesures de potentiel à l'électrode d'argent ne permettent pas de calculer la constante de formation du complexe. Cependant les valeurs fortement négatives des potentiels d'électrode observées d'une part, l'absence de double décomposition entre le mercaptosuccinate d'argent et un iodure alcalin d'autre part prouvent la stabilité élevée du complexe qui est de plus en accord avec l'apparition quantitative d'un proton consécutive à l'addition d'un ion argent à pH 2.

L'action de l'acide mercaptosuccinique sur des solutions cuivriques dans des conditions analogues aux précédentes conduit obligatoirement au

complexe cuivreux de composition Cu (I) : RS = 1 : 1 avec apparition préalable d'un disulfure selon



$$2[RSH]^{2-} + 2Cu^{2+} \rightarrow [RS-SR]^{4-} + 2Cu^{+} + 2H^{+}.$$

Si ces cations ne sont liés dans ces complexes qu'à l'atome de soufre, leur bicoordinence habituelle n'est donc pas satisfaite. D'autre part, la valeur très faible du coefficient de diffusion polarographique des mêmes complexes dénonce une condensation élevée qui a été étudiée par cryoscopie au point de transition du sulfate de sodium décahydraté. Le degré de condensation expérimental est $n = 9{,}66 \pm 1{,}06$ pour $[RS\,Cu\,(I)]_n^{2n-}$ et $n = 10{,}22 \pm 0{,}23$ pour $[RS\,Ag]_n^{2n-}$.

Les deux complexes sont donc des décamères et l'étude de l'influence de la dilution sur les courbes de titrage acidobasique prouve que cette condensation reste inchangée même aux concentrations les plus faibles étudiées (10^{-4} mole.l^{-1}). L'augmentation notable du pK moyen (de l'ordre de 1,5 unité de pK en milieu de force ionique 0,05) des fonctions carboxyles par formation du complexe métallique s'explique alors par l'apparition des interactions électrostatiques caractéristiques des polyacides carboxyliques.

Cet ensemble de résultats conduit à attribuer aux complexes $[RS\,Ag]_{10}^{20-}$ et $[RS\,Cu\,(I)]_{10}^{20-}$ une structure cyclique sur le principe de celle proposée par Woodward (7) pour $[Ni(SC_2H_5)_2]_6$.

Il est enfin intéressant de remarquer que lorsque les valeurs de r deviennent supérieures à 1, on obtient sans décondensation des composés d'addition plus riches en atomes métalliques.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

(1) D. L. Leussing et J. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3904.
(2) D. L. Leussing, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4180.
(3) J. M. Kolthoff et W. Stricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1728.
(4) W. Stricks, J. M. Kolthoff et A. Heyndricks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1515.
(3) Q. Fernando et H. Freiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4928.
(6) D. L. Leussing, R. E. Laramy et Gene S. Alberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4826.
(7) P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel et B. C. Crosse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5251.

(Département de Chimie physique et minérale, Laboratoire de Physicochimie moléculaire et macromoléculaire de la Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Autodiffusion de l'eau dans un gel d'agar-agar.*
Note (*) de Mlle **Nicole Kamenka**, MM. **Bernard Brun** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'énergie d'activation relative à la diffusion de l'eau dans l'agar-agar paraît indépendante de la concentration en matière sèche du gel d'agar-agar. Les molécules d'eau ont probablement le même mécanisme de diffusion que dans l'eau pure, l'abaissement de mobilité étant surtout causé par l'allongement du parcours.

Comme étude préliminaire à celle des interactions macromoléculaires dans les gels d'agar-agar, nous avons étudié l'auto-diffusion de l'eau dans des gels dont la concentration en matière sèche d'agar-agar variait entre 0,8 et 1,5 %.

Le principe de la méthode est classique : le gel, préparé avec de l'eau *tritiée*, est coulé dans un tube vertical qu'on met en contact au temps zéro, par l'une des surfaces libres de l'agar-agar, avec un *grand volume* d'eau non marquée, soumise à une agitation lente. Dans ces conditions, la concentration en eau tritiée reste pratiquement nulle dans tout le volume d'eau, et en particulier au voisinage immédiat de la surface de contact gel-eau qui coïncide avec l'origine des abscisses ($C=0$ pour $x=0$ quel que soit t). Par ailleurs, la durée de diffusion est assez faible pour que la concentration à l'extrémité supérieure du gel ne varie pas et demeure égale à la concentration initiale C_0 de l'eau tritiée dans le gel ($C = C_0$ quel que soit t pour $x = +\infty$).

Les conditions initiales et aux limites fournissent l'équation bien connue :

$$C = C_0 \operatorname{erf} u, \tag{1}$$

C, concentration au temps t en un point du tube d'abscisse x; erf u, intégrale d'erreurs et

$$u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \tag{2}$$

D désignant le coefficient de diffusion de l'eau tritiée.

Au bout d'un temps t convenable, de l'ordre de 8 jours, le tube en matière plastique (de longueur $e \simeq 30$ cm) est débité en tranches minces dont les abscisses moyennes x sont mesurées avec précision. Le gel contenu dans chaque tranche (d'environ 1 cm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) est dissous dans 5 mm³ d'acide chlorhydrique concentré, dans la *cellule même de mesure*. On ajoute ensuite 7 cm³ d'alcool éthylique et 10 cm³ du mélange scintillant permettant de déterminer la radioactivité au compteur à scintillations. Nous insistons sur le fait que, contrairement

à certaines méthodes [(1), (2)], *la technique employée permet d'éviter toute perte d'eau.* Soit R la radioactivité de la tranche d'abscisse x, R_0 celle qu'elle avait au temps $t = 0$, alors que la concentration était égale à C_0. L'expérience donne le rapport $R/R_0 = C/C_0$. De la formule (1) on déduit erf$u$ et les tables numériques fournissent la valeur correspondante de u. De la formule (2) on tire enfin le coefficient D d'autodiffusion. Dans chaque tube, on découpe au temps t une douzaine de tranches d'abscisses différentes et l'on prend la moyenne des valeurs trouvées pour D.

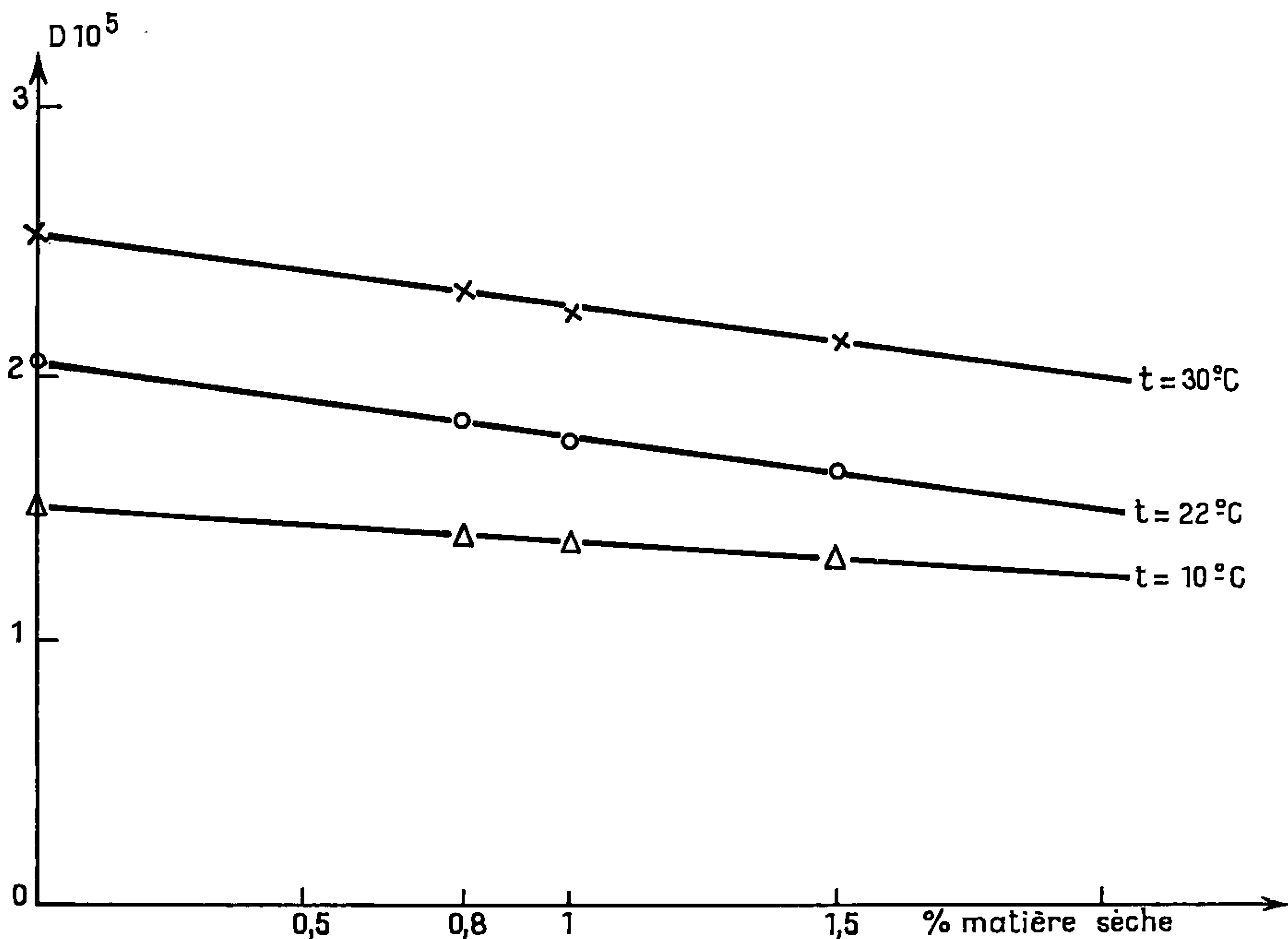


Fig. 1.

Les mesures ont été faites pour des concentrations en agar-agar sec de 0,8, 1 et 1,5 % et aux températures centigrades $t = 10^0$, $t = 22^0$ et $t = 30^0$. Les résultats sont représentés par les courbes de la figure 1 qui sont très sensiblement rectilignes. Leur extrapolation graphique jusqu'à une concentration C=O donnent des valeurs qui diffèrent peu de celles obtenues directement pour l'eau pure, par des mesures récentes [(3), (4), (5)]. Bien entendu, D diminue quand la concentration en agar-agar augmente.

Soit T la température absolue. Pour chaque concentration, les courbes $\log D = f(1/T)$ sont des droites *parallèles* (*fig.* 2). L'énergie d'activation, fournie par la pente commune de ces droites, paraît donc indépendante

de la concentration du gel en agar-agar. On la trouve égale à 4,84 kcal/mole, comme pour l'autodiffusion dans l'eau pure.

Il est donc probable que la diffusion de l'eau dans le gel se fait par le même mécanisme que dans l'eau pure. L'énergie d'activation correspond à la rupture de deux liaisons H en moyenne. Nous pensons que la majeure partie de la diffusion se fait par saut brusque d'une seule molécule d'eau,

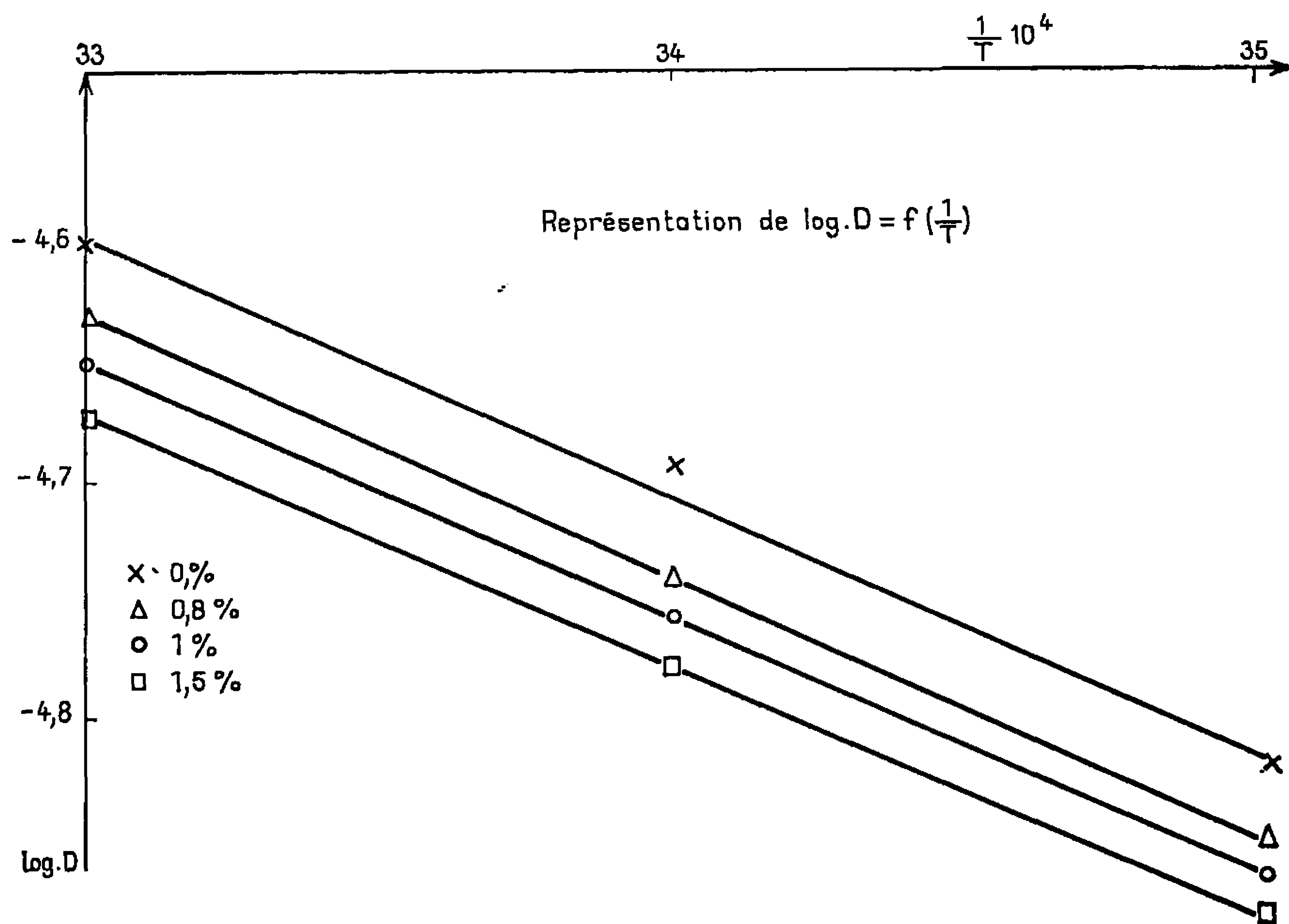


Fig. 2.

d'un essaim sur l'autre. Les macromolécules d'agar-agar n'interviennent guère ici que pour encombrer le chemin et, par suite, augmenter le parcours. Les liaisons entre molécules d'eau et molécules d'agar n'ont qu'une faible influence dans le domaine des concentrations utilisées, qui correspond à celui des immunochimistes. [6]

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) F. S. Nayakama et R. D. Jackson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 932.
(2) J. H. Wang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4763 et 75, 1953, p. 466.
(3) J. H. Wang, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 4412.
(4) L. G. Longworth, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1914.
(5) L. G. Longworth, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 689.
(6) P. Grabar et P. Burtin, *Analyse immunoélectrophorétique. Ses applications aux liquides biologiques humains*, Masson, Paris, 1960.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, rue de l'Abbé-Paul-Parquel, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Considérations générales sur le mécanisme des échanges d'ions.* Note (*) de M. **Stefan Kinastowski**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons établi, grâce à la résonance magnétique nucléaire, la généralité de l'effet push-pull : par cette technique on peut examiner non seulement l'effet push-pull pur et le mécanisme « non concerté » pur, mais on peut aussi distinguer les deux phénomènes lorsqu'ils sont concomitants.

La plupart des recherches sur les échanges d'ions a été effectuée dans les solvants polaires et surtout dans l'eau et l'alcool. Étant donné que l'eau et l'alcool peuvent agir, soit comme base, soit comme acide, il était difficile de distinguer le mécanisme « concerté » (effet push-pull) du « non concerté » [(1), (2)]. L'obstacle essentiel avait été l'absence d'une technique convenable ce qui n'avait pas permis jusqu'ici d'examiner des systèmes simples et faciles à interpréter. H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call et D. P. Slichter (3) ont montré que l'échange d'ions peut être étudié à l'aide de la résonance magnétique nucléaire; puis on a établi [(4), (5), (6)] que cette méthode s'appliquait également à l'étude des solutions non aqueuses.

Dans ce travail nous voulons tirer des conclusions générales sur le mécanisme d'échange des ions en comparant le comportement de divers systèmes $AH + B$ *de degrés d'ionisation différents.* L'ionisation se manifeste par l'échange d'ions qui peut être caractérisé par la largeur d'une raie R. M. N. convenablement choisie.

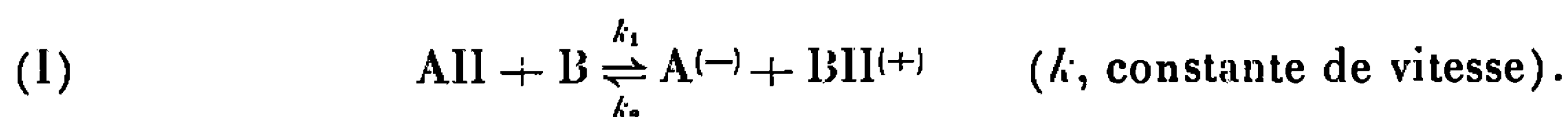
Nous avons représenté la variation ΔH de la largeur de la raie R. M. N. étudiée en fonction de la fraction molaire de B dans $B + AH$. Nous caractérisons ainsi l'échange d'ions dans le système binaire. Pour étudier plus particulièrement l'effet push-pull nous avons utilisé le système ternaire $AH + B + BH^{(+)}$ [(5), (6), (7)]. Afin de simplifier nous avons gardé les conditions $C_{AH} = \text{Cte}$, $C_{B} + C_{BH^+} = \text{Cte}$; C, concentration; AH, acide; B, base. La largeur de la raie caractéristique a été représentée en fonction de la fraction molaire de BH^+ dans le mélange $B + BH^+$.

Nos résultats [(5), (6), (7)] (tableau) montrent que l'effet push-pull peut se produire avec des amines primaires ou secondaires et exceptionnellement, avec des amines tertiaires, exemple : quinuclidinole-3; les autres amines tertiaires, comme la triéthyl-amine, sont probablement trop encombrées pour présenter cet effet push-pull. Pour les acides, l'effet push-pull peut

se produire entre les produits énolisable [5], ne présentant pas de forme énolique [6] et les composés contenant les groupements acides CH_2, CH ou OH.

Système.	Échange dans le système binaire.	Push-pull.
Méthylmalonate d'éthyle + pipéridine + benzoate de pipéridine....	—	—
Méthylmalonate d'éthyle + pyrrolidine + benzoate de pyrrolidine...	+	+
Phénylmalonate d'éthyle + pipéridine + benzoate de pipéridine....	—	—
Phénylmalonate d'éthyle + pyrrolidine + benzoate de pyrrolidine...	+	+
Malonate d'éthyle + éthylamine + benzoate d'éthylamine.........	—	+
Malonate d'éthyle + quinuclidinole-3 + chlorhydrate de quinuclidinole-3 dans diméthylsulfoxyde............................	+	+
Acétylacétate d'éthyle + pipéridine + benzoate de pipéridine......	+	—

Considérons la réaction générale

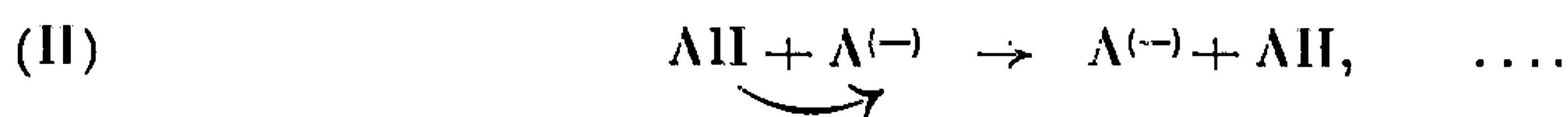


(I) $$AH + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^{(-)} + BH^{(+)}$$ (k, constante de vitesse).

1° $k_1 = 0$; le système n'est pas ionisé (*fig.* 1 *a*) et l'addition de $BH^{(+)}$ *ne provoque pas l'échange d'ions*. Exemple : méthylmalonate d'éthyle + pipéridine + benzoate de pipéridine. Le système ne donne pas d'échange d'ions qu'il s'agisse de AH + B ou de $BH^{(+)}$ + AH + B selon le mécanisme push-pull.

2° $k_1 = 0$; mais l'addition de $BH^{(+)}$ dans B + AH *provoque un échange d'ions*. Exemple : diacétone-alcool + pipéridine + benzoate de pipéridine [7]. C'est uniquement par mécanisme push-pull qu'un tel système échange ses protons.

3° $k_1 > 0$; mais $k_1 \ll k_2$; Exemple : ester malonique + pipéridine + benzoate de pipéridine [5]. Le système AH + B est très peu ionisé et *peut donner un échange d'ions par le mécanisme non concerté* (*fig.* 1 *b*). Bien qu'on ait introduit seulement la base B dans le mélange, l'échange d'ions peut être provoqué également par la base formée $A^{(-)}$ donnant une réaction en chaîne



(II) $$AH + A^{(-)} \rightarrow A^{(-)} + AH, \quad \ldots$$

L'addition de $BH^{(+)}$ interrompt cette réaction et déplace l'équilibre de la réaction (I) vers la gauche. Ainsi la concentration de la base $A^{(-)}$ s'abaisse en augmentant la concentration de la base B. Le système étant très peu ionisé, la base $A^{(-)}$ est beaucoup plus forte que la base B. Finalement, en augmentant la concentration de $BH^{(+)}$, on augmente la concentration en base plus faible B aux dépens de la base plus forte $A^{(-)}$; ceci conduit à une diminution de l'échange d'ions. En même temps il y a dimi-

nution de la concentration en base B, qui résulte de $C_B + C_{BH^+} = Cte$. L'accroissement plus important de $BH^{(+)}$ provoque l'augmentation de l'échange d'ions, grâce à l'effet push-pull.

Dans notre travail préliminaire (5) nous avions interprété à tort le minimum B de la figure 3 (5) comme un effet parasite. Nous avons repris

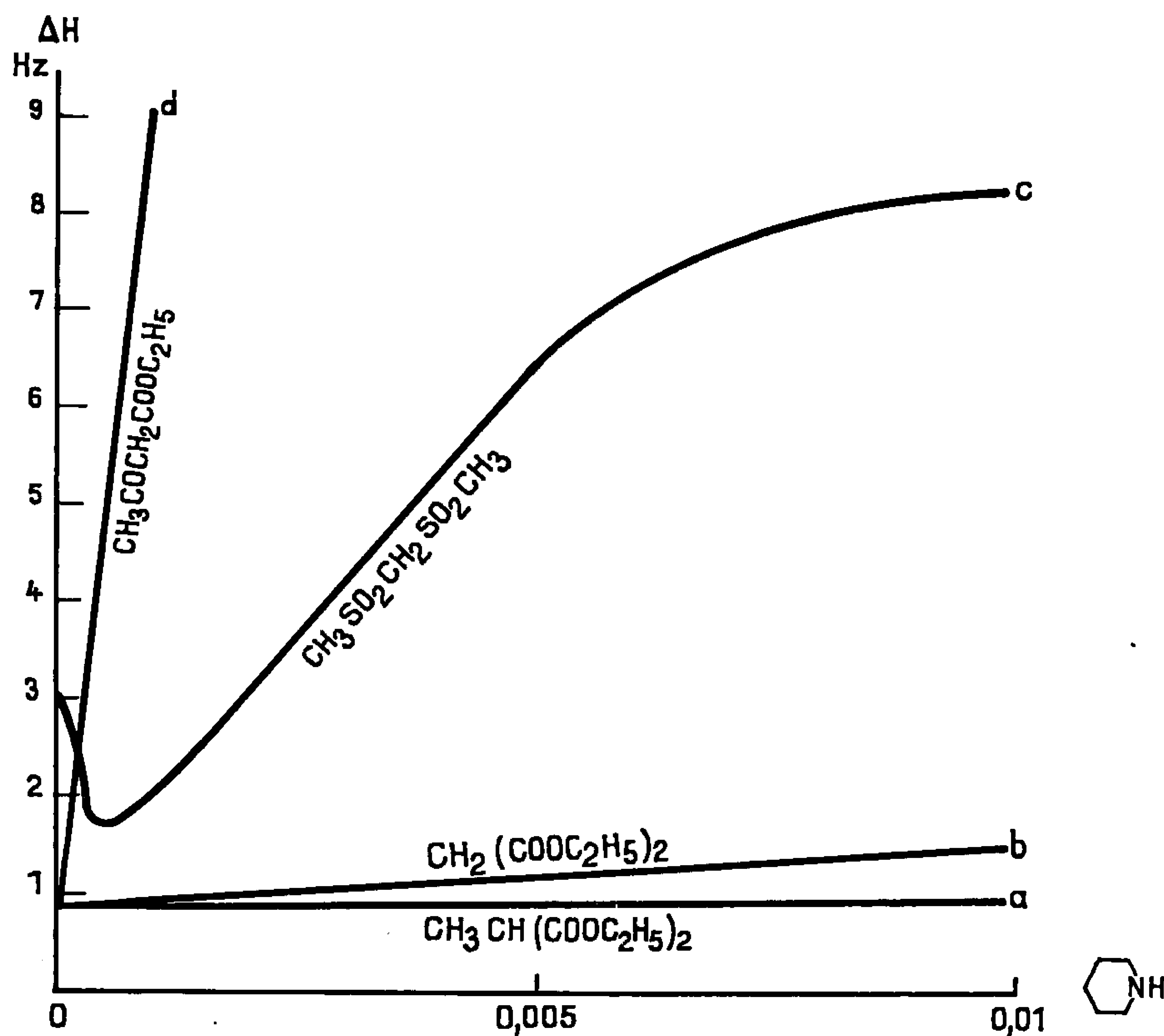


Fig. 1.

récemment des expériences mais à 60 MHz en utilisant 1 cm^3 d'échantillon. La résolution étant plus élevée, le minimum est encore plus marqué; ce minimum n'est donc pas dû à un effet superficiel parasite.

4° $k_1 > 0$, $k_1 < k_2$: Ce système est analogue au précédent; l'ionisation plus élevée fait que les basicités de B et de $A^{(-)}$ sont comparables ou il y a disparition du minimum. Exemple : méthylène *bis* méthylsulfone + pipéridine + chlorhydrate de pipéridine (*fig.* 2) (6). *L'échange d'ions est assez intense dans le système binaire* (*fig.* 1 *c*), *l'effet push-pull l'augmente* dans les conditions favorables (6).

5° $k_1 > 0$, $k_1 \sim k_2$: L'échange d'ions, très intense dans le système binaire (*fig.* 1 *d*) ne permet pas d'observer l'effet push-pull. Exemple : ester acétylacétique + pipéridine (tableau).

Nous avons montré que *l'effet push-pull peut se produire dans un solvant de constante diélectrique élevée* (CH_3SOCH_3) (6), contrairement à ce qu'on supposait jusqu'ici (1).

L'exemple 3° confirme notre ancienne interprétation de l'effet push-pull [(5), (6), (7)], vu que l'addition de $BH^{(+)}$ provoque la diminution de l'échange d'ions selon le mécanisme non concerté.

La méthode utilisée permet de vérifier et de *classer* le système examiné à condition qu'il n'y ait pas de réaction secondaire; exemple : dérivés chlorés qui réagissent avec les amines.

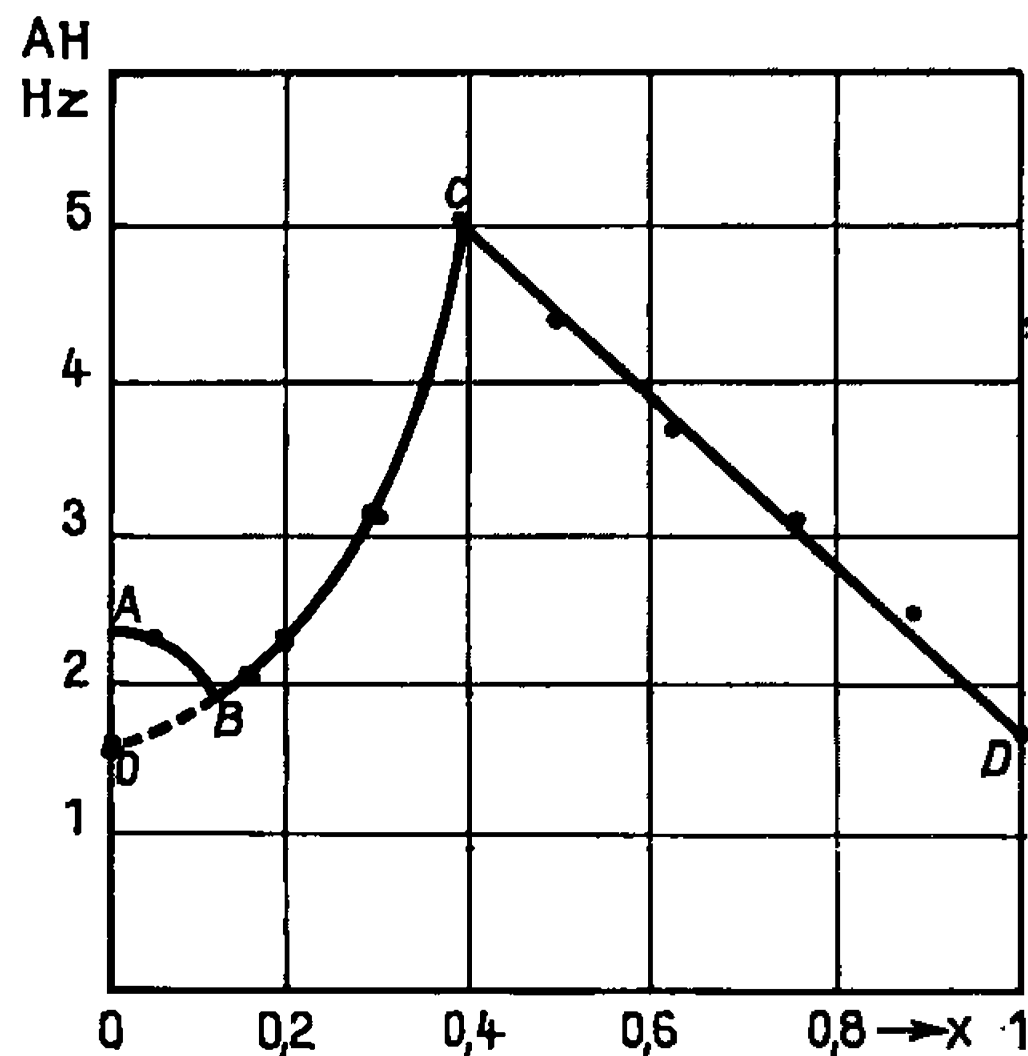


Fig. 2.

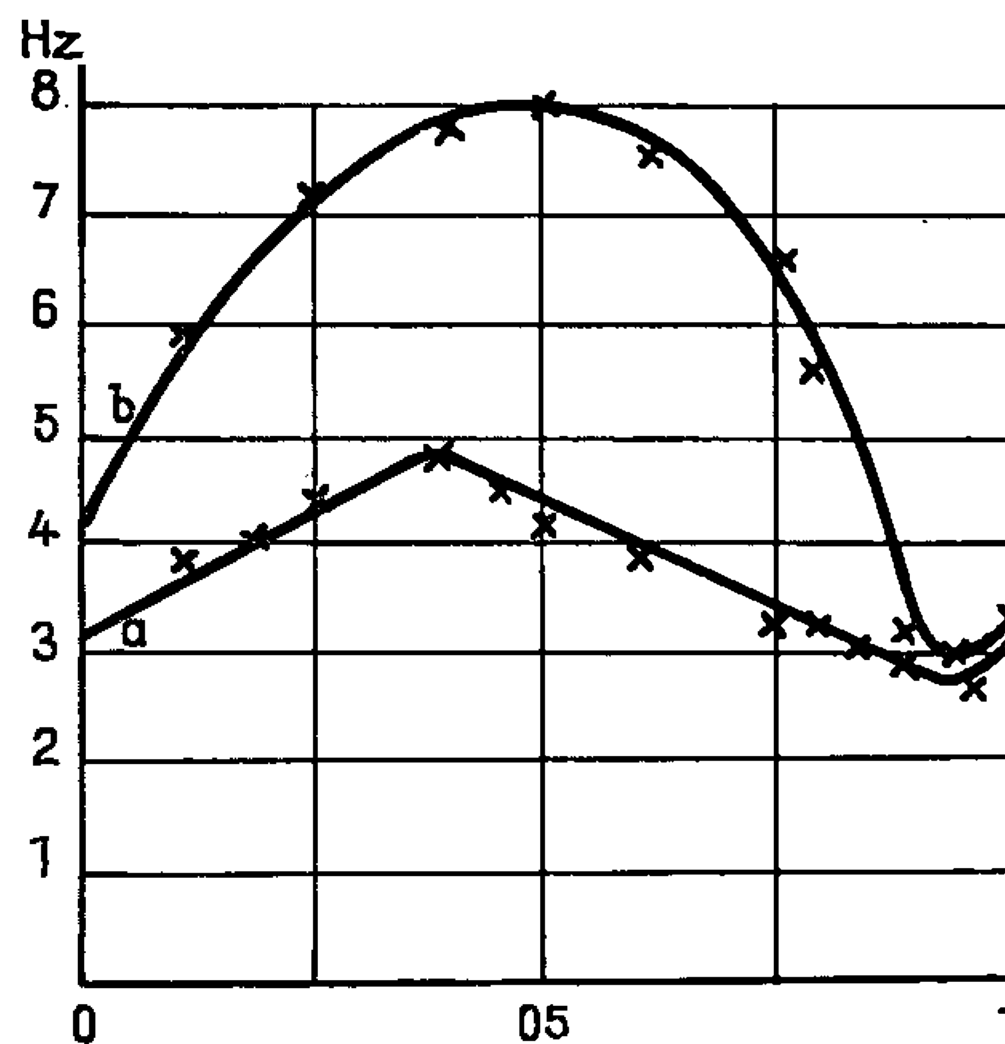


Fig. 3.

Dans un système très faiblement ionisé on peut également mettre en évidence une *réaction en chaîne* (II).

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Ithaca, New York, 1959, p. 147-154 et littérature citée.
(2) C. G. Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4578; C. G. Swain et J. F. Brown, *Ibid.*, 74, 1952, p. 2534 et 2538.
(3) H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call et D. P. Slichter, *J, Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 279.
(4) G. Giessner-Prettre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2547.
(5) S. Kinastowski et Z. Pajak, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1774.
(6) S. Kinastowski, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 961.
(7) S. Kinastowski, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5089.

(*Université A. Mickiewicz, Laboratoire de Chimie organique, Poznan, Pologne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la mise en évidence, par microscopie électronique, d'une mince couche microcristalline de nitrure de chrome β-Cr_2N à la surface de pièces de fer Armco cémentées en phase gazeuse par le chrome.* Note (*) de MM. **Michel Papapietro**, **Émile Pernoux** et **Gilbert Monnier**, transmise par M. Marcel Prettre.

Des figures en forme de plumes existent à la surface de pièces de fer Armco cémentées en phase gazeuse par le chrome. L'étude de ces « plumes » par microdiffraction d'électrons montre que nous nous trouvons en présence d'une couche mince (épaisseur 500 à 1000 Å) de cristaux de nitrure de chrome β-Cr_2N. Des relations d'orientation existent entre les cristaux de nitrure et la phase α sous-jacente. Dans le cas où la surface du cristal de phase α est un plan (100) ces relations sont :

$$(0001)\,\beta//(011)\,\alpha,$$
$$[100]\,\beta//[100]\,\alpha.$$

Les échantillons de fer Armco sont cémentés à 1050°C par la phase gazeuse H_2, HCl, $CrCl_2$ obtenue par mise en équilibre du mélange H_2 : 98 %, HCl : 2 % sur le chrome à cette même température (1).
Une couche de solution solide α fer-chrome riche en chrome (Cr > 13 %) se développe à partir de la surface. Cette couche est cubique centrée à la température du traitement et le reste au cours du refroidissement. Le paramètre de la phase α varie de 2,860 à 2,886 Å lorsque la concentration en chrome augmente de 0 à 100 % (2).

L'observation au microscope optique montre que la surface de l'échantillon est recouverte de figures en forme de plumes.

Ces « plumes » sont isolées pour la microscopie électronique par la technique des répliques d'extraction : la surface de l'échantillon est recouverte d'un mince film de carbone déposé sous vide; cette préparation est ensuite plongée dans une solution à 10 % de brome dans le méthanol; le film de carbone se détache alors et entraîne avec lui les parties non dissoutes.

Ces répliques sont observées dans un microscope électronique O. P. L. fonctionnant sous 100 kV et muni d'un porte-objet goniométrique.

Sur les figures 1, 2, 3 et 4 le diagramme de diffraction, orienté par rapport à l'image, est obtenu avec la plage cerclée de la réplique. C'est un

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1 à 3. — « Plumes » de β-Cr_2N à la surface d'une pièce de fer Armco cémentée par le chrome (réplique d'extraction).

Fig. 4. — « Plumes » de β-Cr_2N et phase α fer-chrome : orientation relative (réplique d'extraction).



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

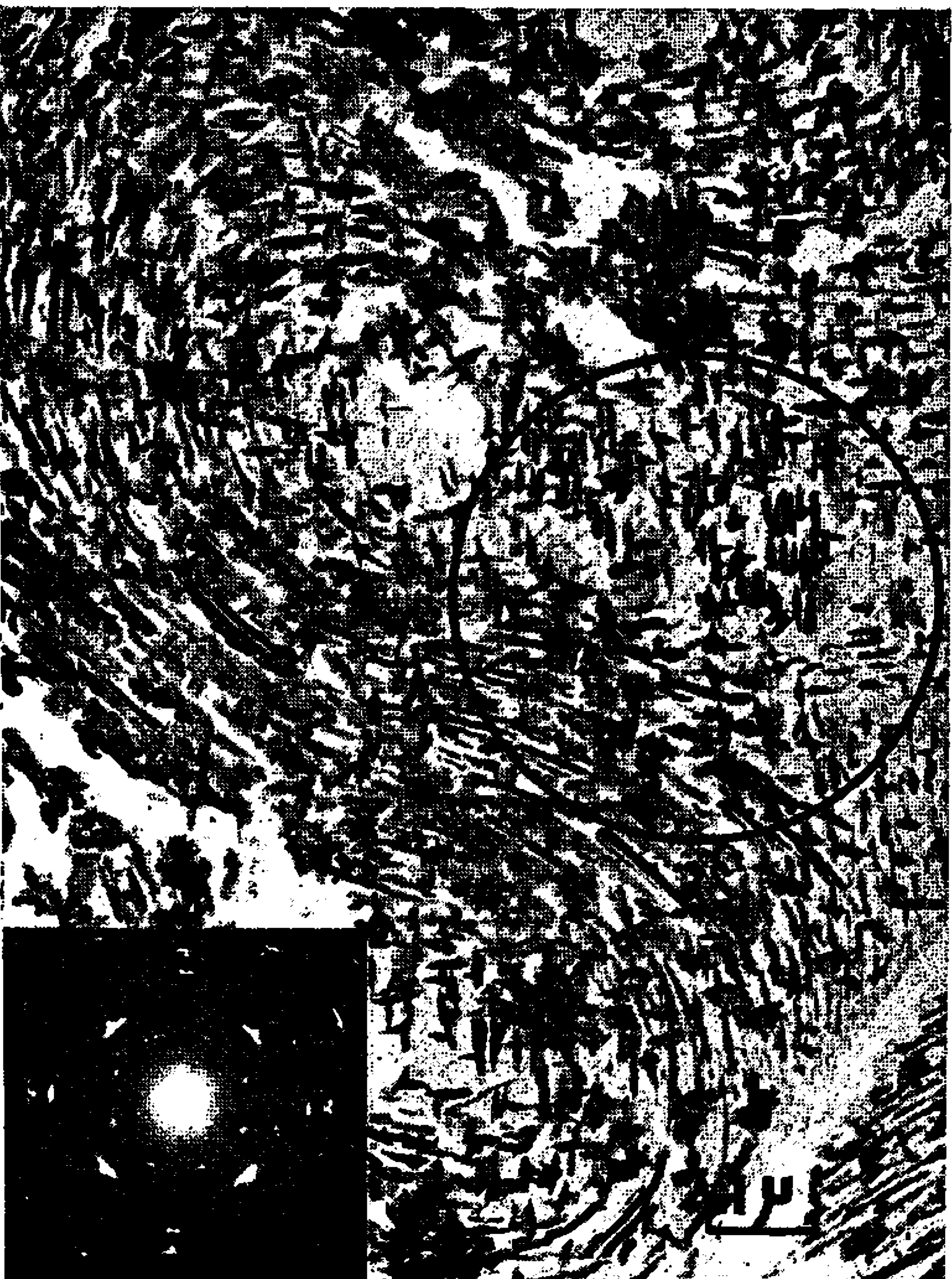


Fig. 4.

diagramme de points (ou presque), donc la partie cerclée (au moins) est monocristalline. De plus, la « transparence » particulièrement importante des plumes permet d'estimer que leur épaisseur est de l'ordre de 500 à 1000 Å. De la figure 4 nous pouvons déduire que les plumes, même quand elles sont très petites, ne se disposent pas au hasard sur un grain α.

1. Structure cristallographique des plumes. — L'exploitation des diagrammes de microdiffraction montre que les plumes sont constituées de nitrure β-Cr_2N.

Eriksson ([3]) a établi que, dans ce nitrure, les atomes de chrome forment un édifice hexagonal compact (a, c) dont 50 % des sites octaédriques au plus et, environ 40 % au moins sont occupés par les atomes d'azote. Ceux-ci se disposent de façon régulière et entraînent l'existence d'une surstructure.

Le groupe d'espace du nitrure β-Cr_2N est $P\bar{3}1m$ et les paramètres de la maille hexagonale a' et c' sont tels que $a' = a\sqrt{3}$ et $c' = c$. Lorsque 50 % des sites octaédriques sont occupés $a' = 4{,}796$ Å et $c' = 4{,}470$ Å; ces valeurs diminuent de 1 % environ lorsque seuls 40 % des sites octaédriques sont occupés.

L'incertitude de l'ordre de 2 %, inhérente aux mesures de distances interréticulaires en microdiffraction d'électrons, ne nous permet pas de préciser la teneur en azote du nitrure étudié.

2. Orientation relative des cristaux de nitrure et de la phase α sous-jacente. — Sur la figure 4 apparaissent simultanément le diagramme de points d'un monocristal de phase α et celui d'une multitude de cristaux β-Cr_2N. La surface du cristal α est un plan (001). Les cristaux β-Cr_2N se divisent en quatre familles dont les orientations se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 90° autour de l'axe A_4 [001] du cristal α.

A l'intérieur de chaque famille, il existe, entre les différents cristaux de nitrure, une légère désorientation de $\pm 2°$ autour de l'axe A_4.

En première approximation la disposition relative des phases α et β s'écrit ([6]) :

$$(0001)\beta // (011)\alpha \quad (\text{à } 2° \text{ près}),$$
$$[100]\beta // [100]\alpha \quad (\text{à } 2° \text{ près}).$$

Cette disposition est représentée sur la figure 5; la position réelle est obtenue en faisant pivoter la maille cubique de $\omega_1 = +2°$ et $\omega_2 = \pm 2°$, comme indiqué sur le schéma.

D'après Bénard et Bardolle ([4]) la concordance des plans de grande densité atomique et plus encore celle des directions de grande densité atomique sont les principaux facteurs qui gouvernent les phénomènes d'orientation cristalline dans les réactions chimiques. C'est bien ce que nous constatons ici, puisque les plans (0001)β et (011)α qui sont les plans les plus compacts en atomes métalliques de chacune des deux phases, se

disposent parallèlement et de façon à superposer les directions de plus grande densité :

$$\text{Angle } [110]\beta, \quad [11\bar{1}]\alpha \simeq 4^{\circ} \text{ calculé,}$$
$$\text{» } \quad [010]\beta, \quad [1\bar{1}1]\alpha \simeq 7^{\circ} \quad \text{» .}$$

Par ailleurs, le tableau I montre que, compte tenu d'une désorientation et d'un désaccord paramétrique ([7]) peu importants, certains plans de

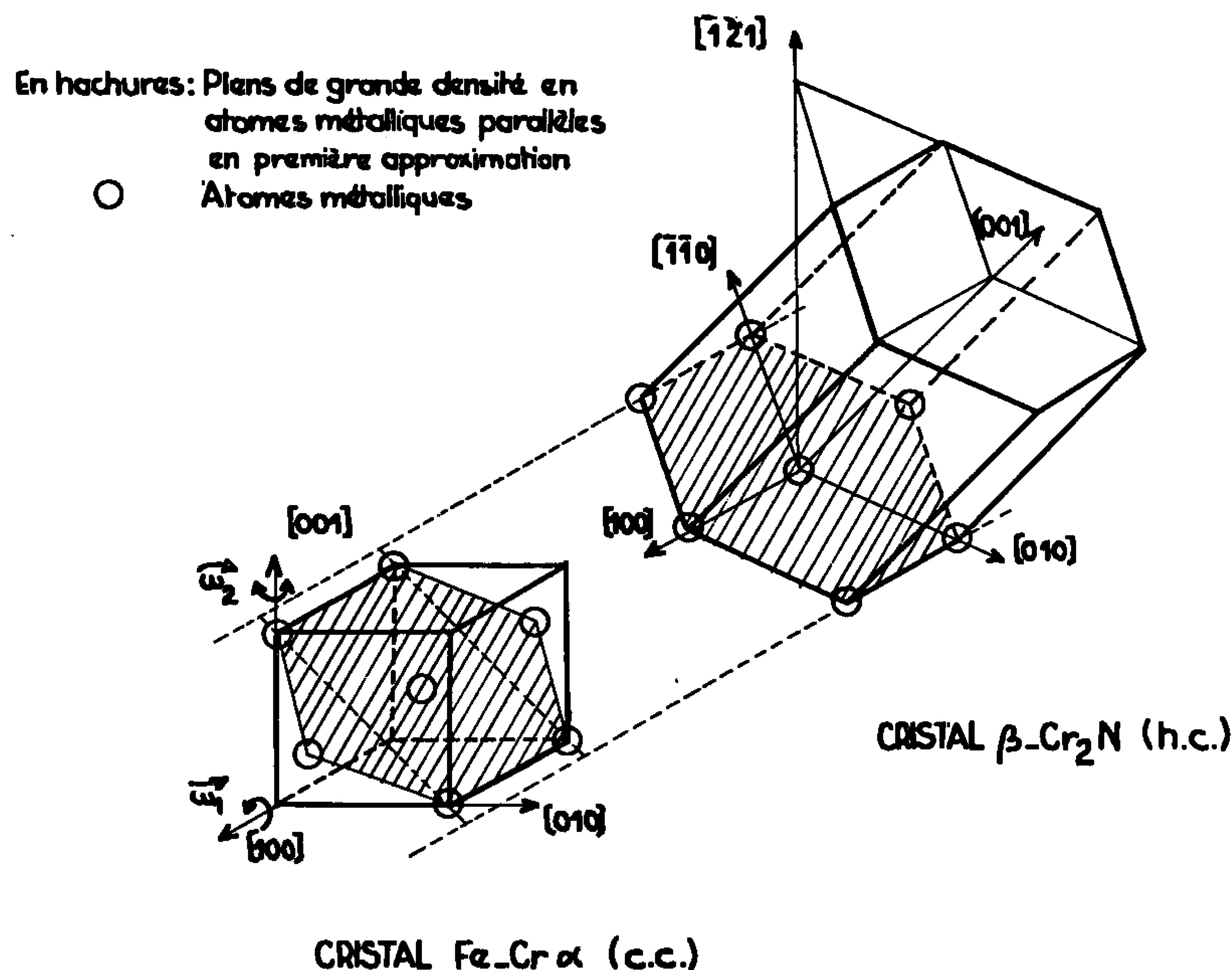


Fig. 5. — Orientation relative des réseaux cubiques de la phase α fer-chrome et hexagonal de la phase β-Cr_2N décrite par les relations, vraies en première approximation :

$$(0001)\,\beta//(011)\,\alpha,$$
$$[100]\,\beta//[100]\,\alpha.$$

grande densité en atomes métalliques se conservent d'une phase dans l'autre.

La formation du nitrure β-Cr_2N à la surface des pièces cémentées par le chrome ([1]) s'explique facilement lorsqu'on considère d'une part la stabilité de ce nitrure et, d'autre part, la présence d'azote dans le fer Armco et dans l'atmosphère de cémentation. En effet, Tomilin etSavost' Yanova ([8]) ont montré qu'à 1050°C le nitrure β-Cr_2N précipite dans le chrome contenant plus de 0,007 % en poids d'azote et que sa pression de dissociation est alors de $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ atm. Le fer Armco utilisé contient, au départ, 0,0045 % en poids d'azote et nous estimons à $4 \cdot 10^{-3}$ atm la pression partielle de

l'azote dans la phase gazeuse utilisée pour la cémentation. Compte tenu d'une incertitude sur les données thermodynamiques citées ci-dessus ([5]), il semble bien que le nitrure ait pu se former même à 1050°C, au cours du traitement de cémentation.

TABLEAU I.

Désorientation et désaccord paramétrique entre les plans de grande densité en atomes métalliques des phases α et β.

Plans de la phase α.	Plans de la phase β.	Désorientation (à 30′ près).	Désaccord paramétrique (%).
(110)	$(10\bar{1}1)$	7° mesurée	+ 3,4
$(1\bar{1}0)$	$(\bar{1}101)$	3° »	+ 3,4
(101)	$(1\bar{1}01)$	5° calculée	+ 3,4
$(10\bar{1})$	$(\bar{1}011)$	6° »	+ 3,4
(011)	(0002)	2° »	+ 9,4
$(01\bar{1})$	$(01\bar{1}0)$	2° »	+17
(200)	$(\bar{2}110)$	2° mesurée	— 4,3
(020)	$(01\bar{1}2)$	2° »	+12,4
(002)	$(0\bar{1}12)$	4° calculée	+12,4

Nous avons vérifié qu'il est possible, soit d'éviter la formation des plumes en cémentant du fer très pur ($N = 0,1 . 10^{-6}$) par une atmosphère exempte d'azote ($N_2 < 10 . 10^{-6}$), soit, au contraire, de développer le nitrure en une couche continue d'épaisseur uniforme en cémentant du fer Armco préalablement nitruré.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

([1]) G. Monnier et M. Papapietro, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 117.
([2]) G. D. Preston, *Phil. Mag.*, 13, 1932, p. 419.
([3]) St. Eriksson, *Jernkontorets Annaler*, 118, 1934, p. 530.
([4]) J. Bénard et J. Bardolle, *L'oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, I, p. 134.
([5]) I. A. Tomilin et N. A. Savost'Yanova, *Issled. po zharoproch. splavam Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 10, 1963, p. 283.
([6]) Ici nous ne tenons pas compte de la position des atomes d'azote dans le nitrure : la maille choisie pour décrire la périodicité du cristal de nitrure est donc la maille élémentaire de l'édifice hexagonal compact des atomes de chrome ($c/a = 1,615$).
([7]) Désaccord paramétrique : $2\,[d(hkl)_\beta - d(h'k'l')_\alpha]/[d(hkl)_\beta + d(h'k'l')_\alpha]$.

(*Laboratoires de Chimie des Métaux et de Microscopie électronique, Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLURGIE. — *Carbures transitoires observés lors de la formation du graphite dans les fontes grises.* Note (*) de M. **Maurice Decrop**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des observations au microscope et à la microsonde de Castaing montrent que le graphite peut se former dans les foutes grises par l'intermédiaire d'une phase carbure de silicium; cette dernière apparaîtrait à la solidification dans certaines zones localisées de concentration en silicium.

Il est bien établi dans l'expérience de fonderie que l'addition à la fonte liquide au moment de la coulée, d'un produit riche en silicium (opération couramment appelée « inoculation ») intervient efficacement pour provoquer la cristallisation du graphite, et pour orienter la solidification de la fonte vers la structure stable. Nous avons figé par immersion dans l'eau des lingotins de fonte liquide (poids environ 600 g) dans le cours d'une telle opération « d'inoculation »; dans certains cas on réalisait un refroidissement plus rapide en vidant le creuset de métal sur un bloc métallique parcouru par une circulation d'eau.

Les matières premières utilisées étaient de pureté technique, et nous avons fait des additions de ferrosilicium (Si 79 %) plus fortes que dans la pratique courante (plusieurs unités %) pour rendre le déroulement du phénomène plus facilement observable. L'analyse globale du métal variait dans les intervalles suivants : C, 2,5 à 4,3 %; Si, 1 à 15 %; Mn, 0,2-0,4 %, S, 0,01-0,1 %; P, 0,05 %; faibles teneurs en Ni-Cu-Cr.

La constitution des échantillons obtenus est très hétérogène, tant par la structure que par la composition; la masse des lingots comporte des éléments de structure classiques : cémentite, perlite, graphite et ferrite dans le cas des fortes teneurs en silicium et par ailleurs constituants de trempe : martensite-bainite-troostite-austénite. La zone directement sou-

Explication des Planches.

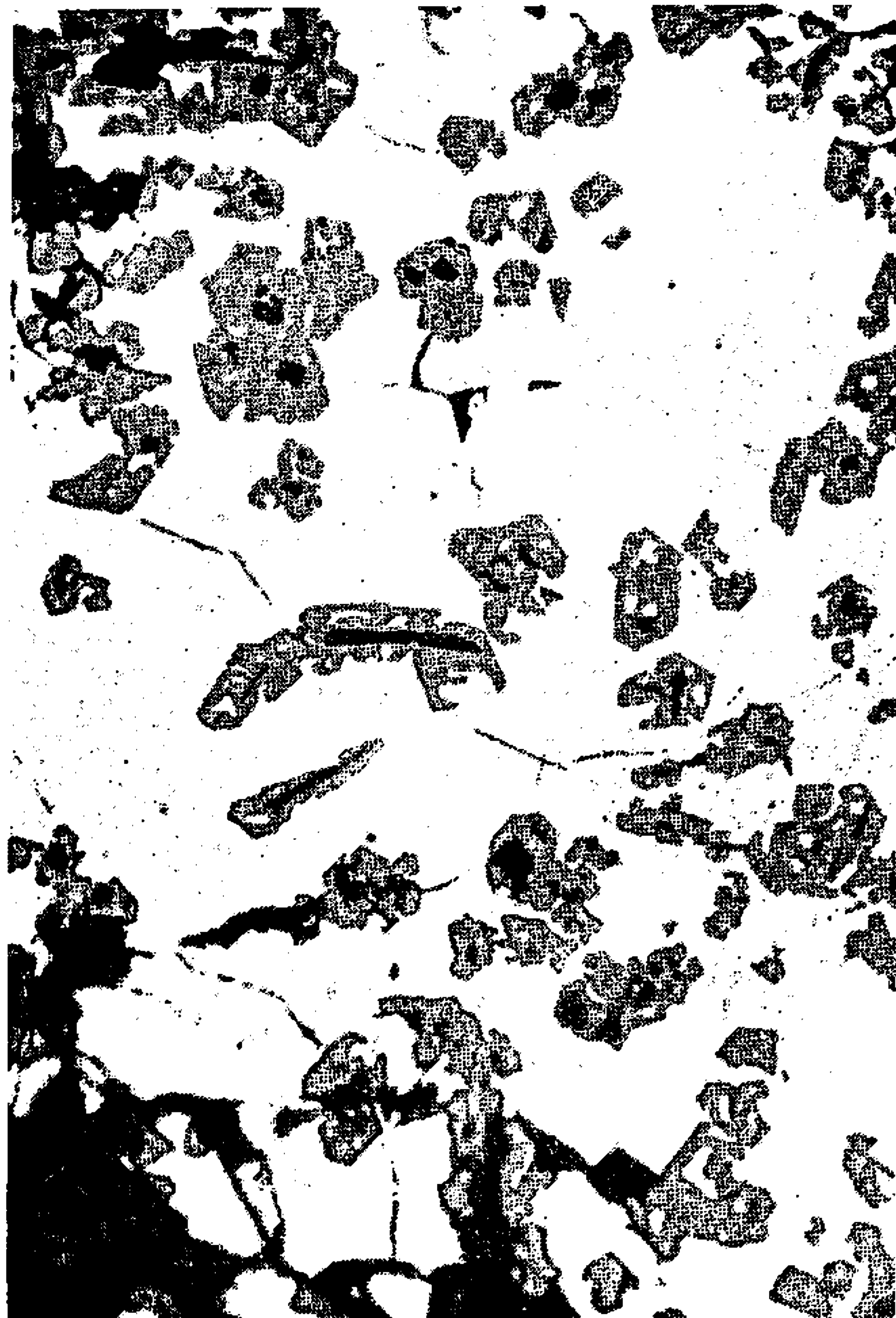
Fig. 1. — Présence de graphite en lamelles (*a*) et en sphéroïdes (*b*) à l'intérieur des cristaux de CSi formés dans la zone dite d'inoculation.

(*a*) G × 450, sans attaque; composition de base : C 3,2 %; Si 6 %; Mn 0,3 %; S 0,02 %.

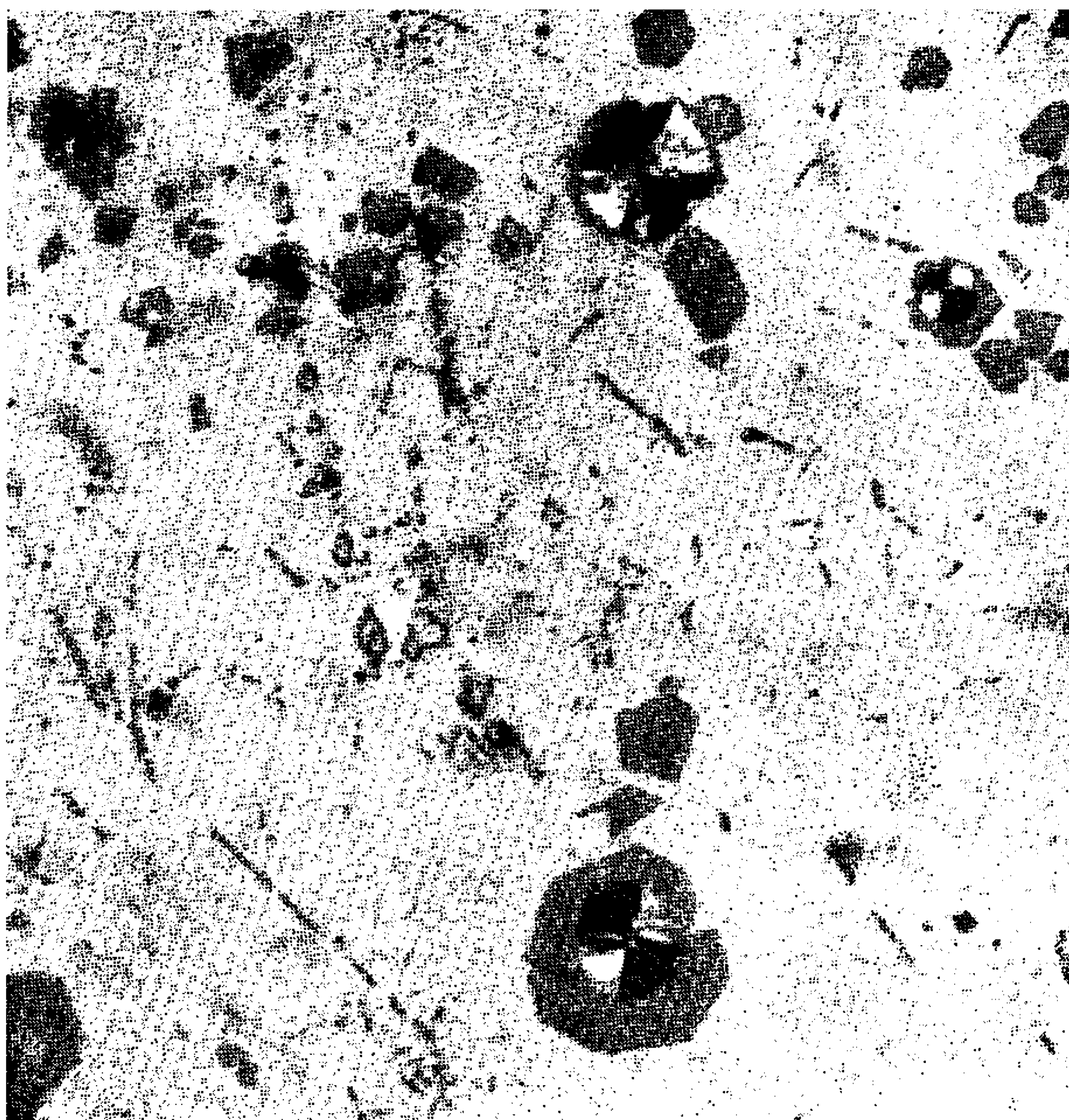
(*b*) G × 650, sans attaque; composition de base : C 4,2 %; Si 1 %; Mn 0,4 %; S 0,02 %.

Fig. 2. — (G × 200 sans attaque) : Différentes étapes de formation du graphite à partir de la zone dite d' « inoculation »; composition de base : C 4,2 %; Si 1 %; Mn 0,4 %; S 0,02 %.

Fig. 3. — (G × 350, attaque Nital) : Formation de graphite dans le fer armeo coulé sur des cristaux de carbure de silicium.



a



b

Fig. 1.

graphite seul

CSi + graphite cristaux CSi

phases Fe-Si

Zone d'inoculation

Fig. 2.


Carbure de silicium résiduel
graphite en amas
graphite en très fines lamelles

Fig. 3.

mise aux effets de l'addition fait apparaître après trempe des éléments inhabituels pour les fontes :

— phases fer-silicium à 20 % Si (phase α du diagramme Fe-Si) et 30 % environ (phase ε);

— cristaux gris hexagonaux — noirs en lumière polarisée — situés essentiellement dans la phase α, et qui — par diffraction de rayons X et également par étude à la microsonde de Castaing — sont apparus constitués de carbure de silicium.

L'examen micrographique montre facilement ces cristaux reliés à des formations graphitiques; c'est ainsi qu'on voit apparaître du graphite en lamelles ou en sphéroïdes formés à l'intérieur même des cristaux (*fig.* 1). Dans certains échantillons, traités au nickel-magnésium, le graphite est exclusivement sphéroïdal mais dans la plupart des cas, sans traitement au magnésium, les lamelles voisinent avec des sphéroïdes; on peut admettre que les conditions opératoires adoptées, en développant une forte tendance à la surfusion dans un alliage ayant un haut potentiel de graphitisation (composition riche en carbone et en silicium) ont favorisé l'apparition de graphite sphéroïdal.

— Les échantillons à refroidissement accéléré montrent les éléments précédents échelonnés à courte distance (*fig.* 2) : phases fer-silicium, cristaux de CSi localisés dans la phase α, de dimensions croissantes, apparition de graphite dans les plus gros cristaux puis disparition de ces cristaux et permanence du graphite seul. Des balayages à la microsonde montrent que les cristaux de CSi apparaissent lorsque la concentration en silicium de la matrice se tient entre 17,5 et 22 %; ils sont parfaitement stables dans ces conditions et ne se laissent pas décomposer par un recuit.

— Une contre-épreuve consistant à couler du fer Armco à 1600° sur des cristaux massifs de carbure de silicium placés sur un bloc refroidisseur montre dans les régions figées au voisinage du carbure l'apparition de graphite en amas compacts et en très fines lamelles (*fig.* 3).

— Enfin, on fait des observations analogues lorsque l'addition de ferro-silicium est remplacée par de l'aluminium pur; il apparaît alors des phases Fe-Al et des cristaux de carbure d'aluminium (C_3Al_4) reliés à des formations graphitiques.

Ces constatations sont en bon accord avec une théorie proposée en Norvège par Hurum [1] selon qui il y aurait effectivement formation de carbure de silicium dans les bains de fonte, au contact des zones enrichies en silicium par une addition telle que du ferro-silicium.

Lorsque la teneur en silicium baisse dans la matrice environnante, les cristaux de CSi se décomposent au voisinage de la température eutectique pour régénérer sa concentration, et le carbone se dépose sur place sous forme de graphite. Il est bien classique en effet que la décomposition d'un carbure tel que CSi donne du graphite et selon l'opinion des spécialistes le passage par une étape de carbure serait même nécessaire pour

l'obtention de graphite à partir de carbone non cristallisé dans le domaine des températures d'élaboration des fontes. Les particules de graphite ainsi formées seraient ensuite disséminées dans tout le bain et serviraient d'amorces de graphitisation. Les observations faites avec une addition d'aluminium suggèrent que ce mécanisme pourrait être généralisé avec d'autres éléments connus comme graphitisants des fontes.

Dans le cas des fontes à teneur moyenne en silicium, non « inoculées » mais qui se solidifient cependant dans la structure grise, on peut admettre que les concentrations de silicium nécessaires sont développées par la constitution au voisinage de la température eutectique de prégroupements Fe_3C rejetant du silicium, hypothèse étayée par des observations courantes à la microsonde (auréoles de silicium autour des cristaux de cémentite dans les fontes blanches).

La réalisation de la structure grise dépendrait ainsi de la teneur moyenne en silicium et du régime de refroidissement, ce qui correspond bien encore aux observations de la pratique.

Cette théorie exclut donc la nécessité des germes exogènes souvent invoqués pour amorcer la cristallisation du graphite par épitaxie, mais qui n'ont jamais été observés au microscope tout au moins dans le cas du graphite lamellaire.

Elle établit en outre un parallèle entre le cas des fontes blanches et celui des fontes grises : apparition du graphite soit au recuit à partir du carbure Fe_3C, soit à la solidification par l'intermédiaire du carbure CSi.

Notons que les diagrammes d'équilibre fournissent certaines confirmations à la présente théorie :

— existence dans le diagramme Fe-Si d'un maximum de température (1410°) pour la phase Fe-Si (Si 33 %) ce qui entraîne un épaississement du bain vers cette concentration et favorise l'existence des hétérogénéités locales impliquées dans notre processus;

— le diagramme Fe-C-Si est imparfaitement connu et fait surtout apparaître des phases fer-silicium; toutefois des études récentes (2) font état d'un domaine à CSi à partir de teneurs en silicium de l'ordre de 20 %.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

(1) F. Hurum, *Effet du carbure de silicium sur le système* Fe-FeSi-Fe_3C, Transactions American Foundrymen Society, 1965, p. 53-64.

(2) E. Schurmann et J. von Hirsch, *Contribution à l'étude des équilibres hétérogènes du système stable fer-silicium-carbone* (*Giesserei techn. wiss. Beih.*, 18, n° 1, 1966, p. 1-16).

(*Centre Technique des Industries de la Fonderie, 12, avenue Raphaël, Paris, 16e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de l'acide chlorhydrique gazeux sur les propriétés superficielles du sulfure de cadmium pulvérulent.* Note (*) de
M. **Jacques Seignole** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

A l'abri de la lumière, le gaz chlorhydrique se chimisorbe réversiblement sur le sulfure de cadmium à partir de 60°C, la chaleur d'absorption obtenue dépend du mode de préparation de l'échantillon. Déjà sous faible pression, le gaz chlorhydrique se comporte comme accepteur d'électrons modifiant ainsi considérablement les propriétés électriques de l'adsorbant.

L'action du gaz sulfhydrique sur le chlorure anhydre ou sur l'oxyde de cadmium conduit au sulfure correspondant ([1]), $CdS_{(1\pm x)}$; x dépend essentiellement des conditions expérimentales fixées au cours de la formation du sulfure. Comme c'est le cas général des composés de même type (PbS, ZnS, NiS), le domaine de composition du sulfure de cadmium est assez étendu. Parallèlement à l'étude cinétique de ces réactions, il est intéressant d'envisager les mécanismes d'adsorption des gaz réagissants ou

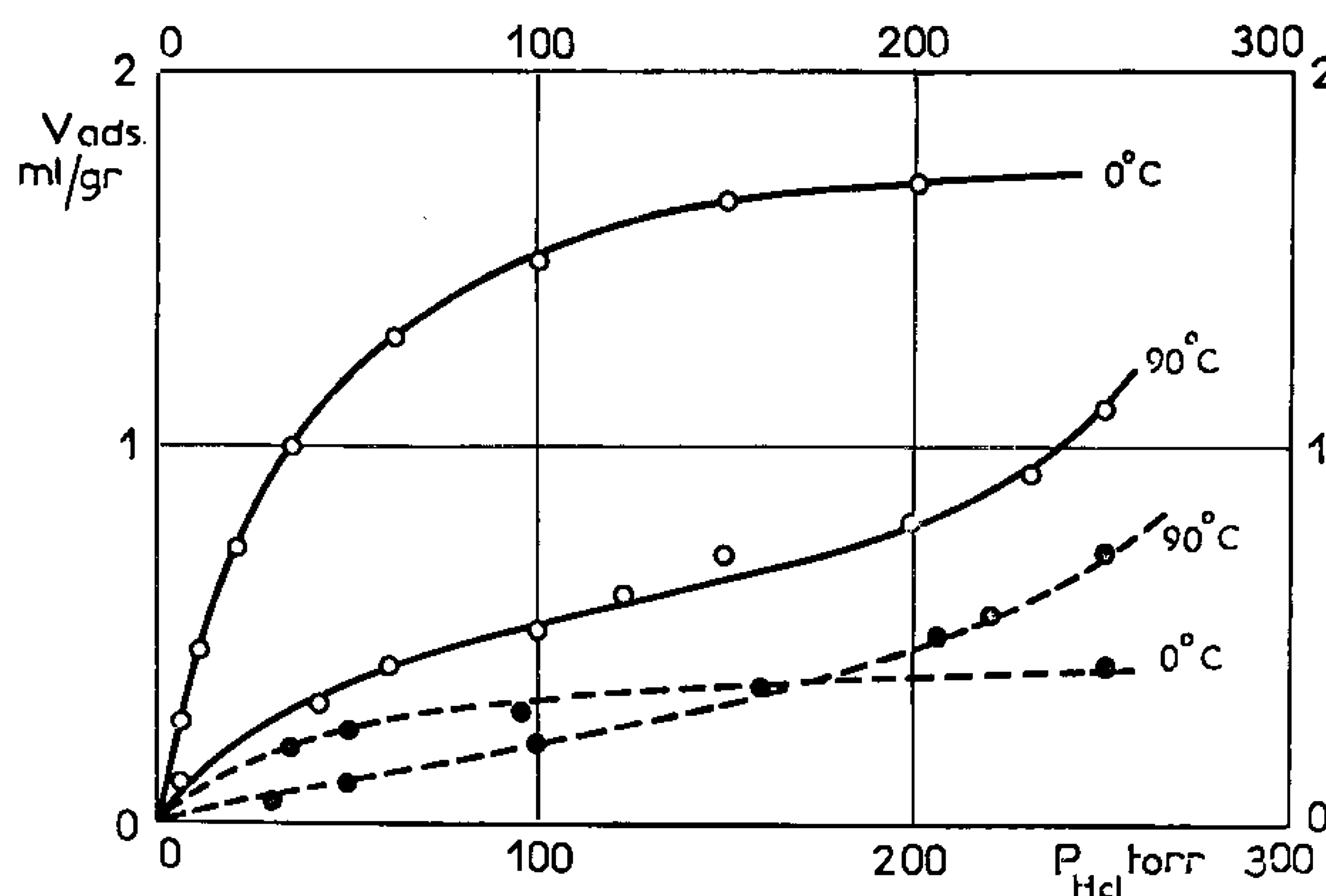


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption du gaz chlorhydrique sur le sulfure de cadmium pulvérulent.
En trait plein, SCd n° 2, en pointillé SCd n° 3.

produits sur le sulfure formé. Il est important, en outre, dans le cas d'un composé semi-conducteur, de connaître l'influence de l'adsorption sur les propriétés électriques. Dans ce domaine, quelques études ont été effectuées sur des monocristaux de sulfure de cadmium, études surtout relatives à ses propriétés photosensibles [([2]), ([3])]. Nous indiquons ici les résultats obtenus pour l'adsorption du gaz chlorhydrique sur le sulfure pulvérulent, les expériences étant effectuées à l'abri de la lumière, afin d'éliminer les effets de celle-ci. Les échantillons utilisés ont été préparés suivant trois

méthodes très différentes dans l'intention de comparer leurs propriétés superficielles : n° 1, par synthèse des éléments; n° 2, par précipitation par H_2S d'une solution de chlorure de cadmium; n° 3, par action de l'hydrogène sulfuré sec sur le chlorure de cadmium, anhydre pulvérulent.

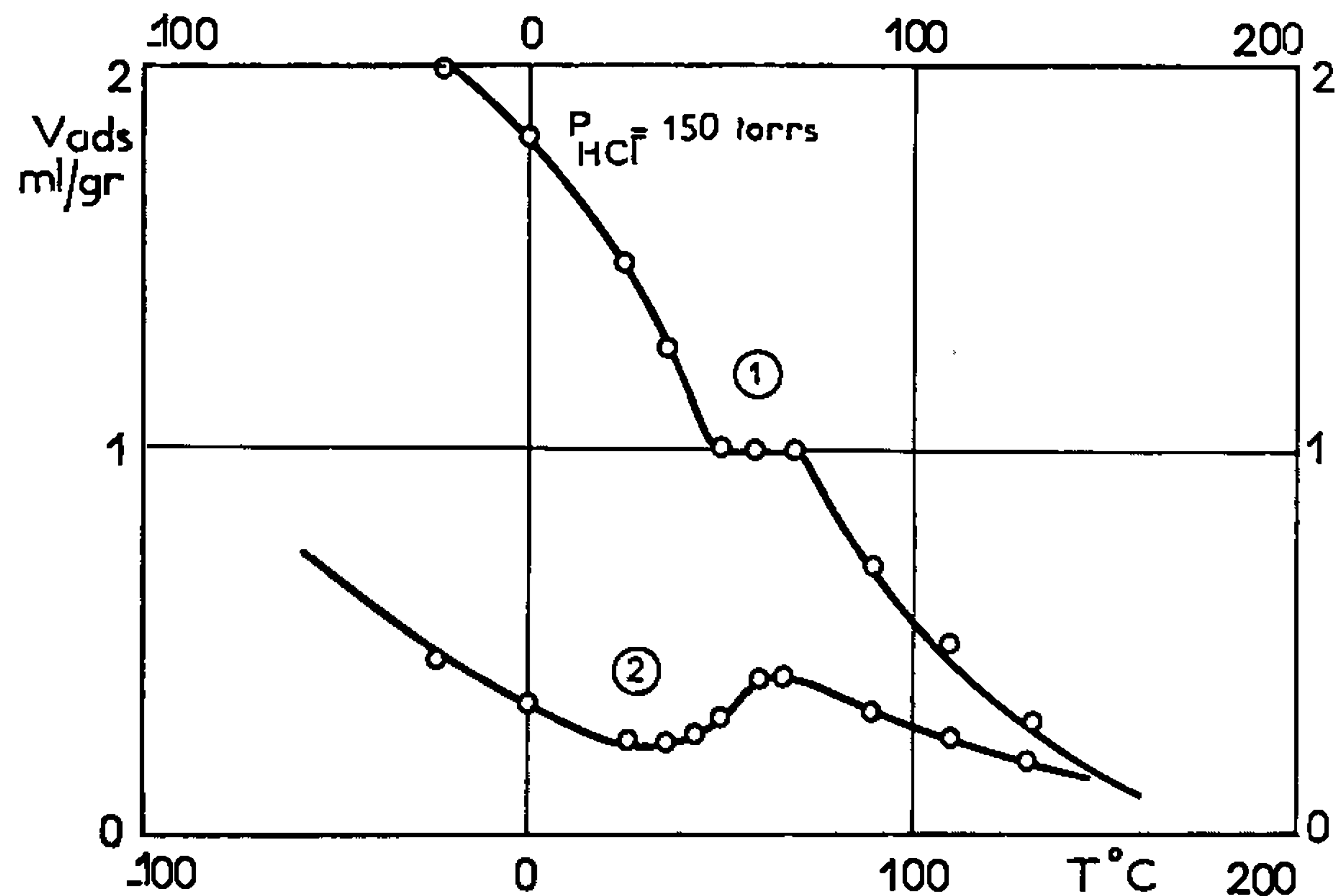


Fig. 2. — Isobares d'adsorption d'HCl sur le sulfure de cadmium : courbe I, SCd n° 2; courbe II, SCd n° 3.

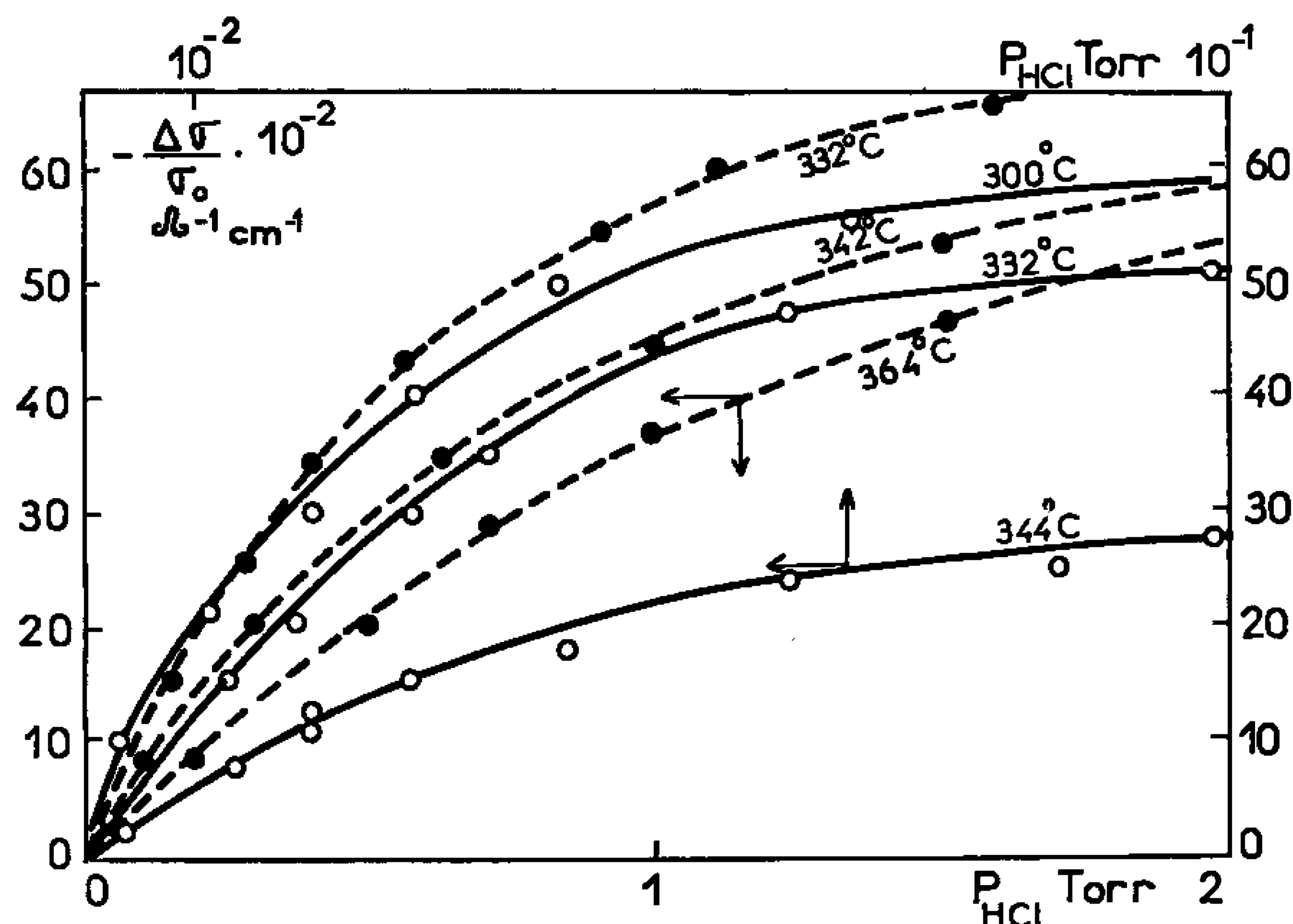


Fig. 3. — Variation de la conductivité du sulfure de cadmium en présence d'HCl gazeux; $\Delta\sigma/\sigma_0 = (\sigma_0 - \sigma_{p_{HCl}})/\sigma_0$, σ_0 étant la conductivité de l'échantillon sous vide à la température considérée. En pointillé, SCd n° 1; en trait plein, SCd n° 3.

Chaque échantillon assimilable à un ensemble de petites sphères de 2 μ de diamètre, était dégazé par chauffage à 350°C sous vide dynamique (1.10^{-5} torr) pendant 6 h. Dans ces conditions, les différents gaz occlus, hormis l'oxygène, sont éliminés. A l'aide de la méthode B. E. T. à l'azote, nous avons déterminé pour chaque type d'échantillon la valeur de la surface spécifique et l'ordre de grandeur de la porosité.

Par commodité d'expression, nous conviendrons d'appeler adsorption physique celle qui s'effectue à basse température dans un domaine généralement voisin de la température de liquéfaction du gaz considéré et

	Échantillon.	S (m^2/g).	ρ (Å).
CdS.	Synthèse n° 1	2	25
	Précipitation n° 2	24	$25 < \rho < 200$
	Sulfuration n° 3	17	> 200

chimisorption celle qui se produit à température plus élevée et qui met souvent en jeu des transferts électroniques entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui n'est jamais le cas de l'adsorption physique.

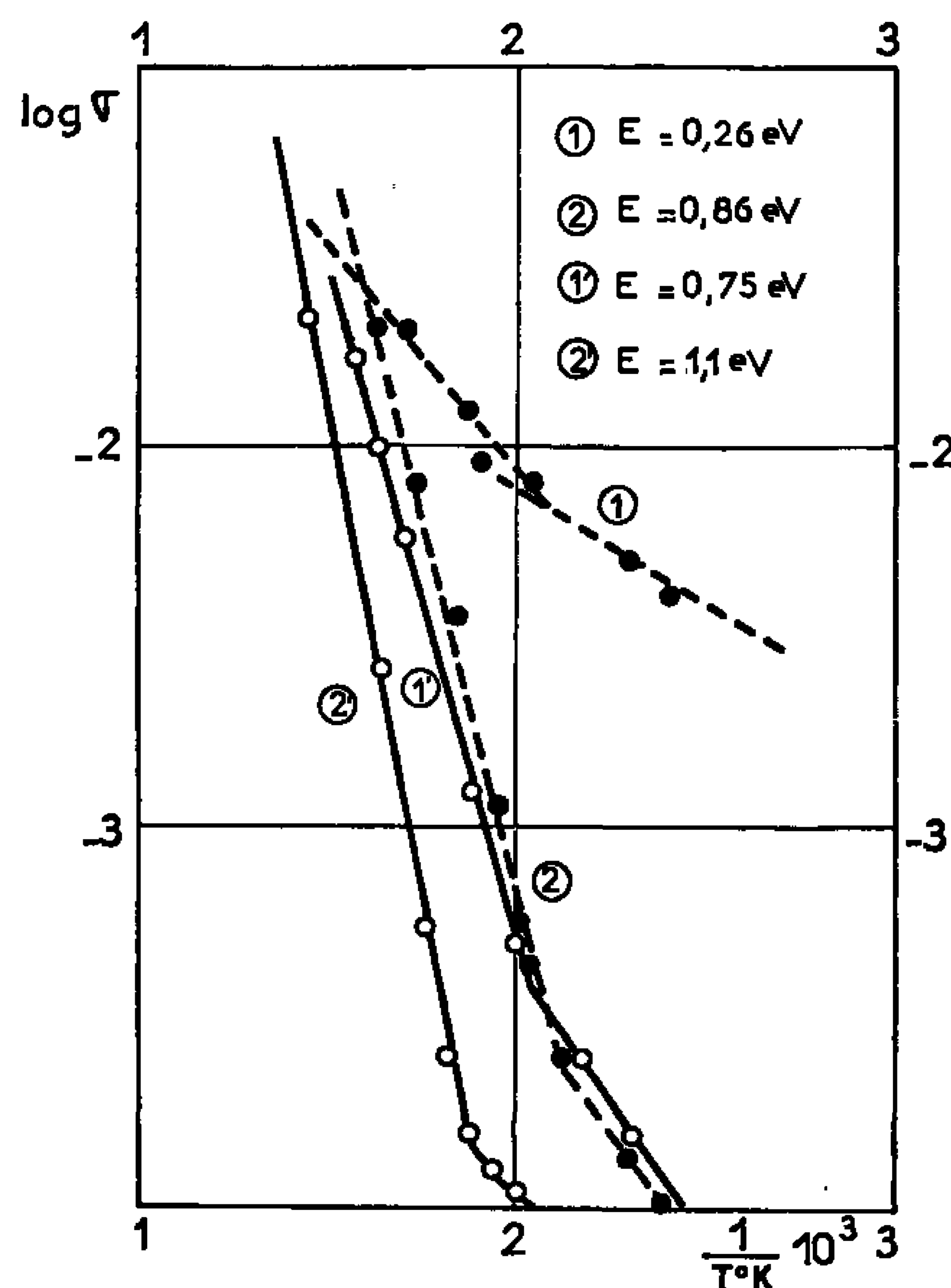


Fig. 4. — Influence de HCl sur l'énergie d'activation de conduction du sulfure de cadmium. En trait plein, SCd n° 3; en pointillé, SCd n° 1; (1) et (1') sous vide; (2) et (2') sous $p_{HCl} = 10^{-1}$ torr.

La détermination des isothermes d'adsorption de l'acide chlorhydrique sur les sulfures (n°s 2 et 3) a été effectuée par volumétrie ([4]) dans un intervalle de température couvrant le domaine de l'adsorption physique et celui de la chimisorption (*fig.* 1 et 2), l'appareillage utilisé n'est pas assez sensible pour l'étude de l'échantillon (n° 1) dont la surface spécifique est peu élevée.

Les isothermes correspondant au domaine de la chimisorption sont du type Freundlich quel que soit l'échantillon. La nature des sites serait donc hétérogène ce qui est confirmé d'ailleurs par le fait que la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement en fonction du recouvrement. Le comportement des deux échantillons est analogue : d'une part, les

domaines d'adsorption physique et chimique se situent dans le même intervalle de température, d'autre part, la chaleur d'adsorption physique est identique et indépendante du recouvrement : $\Delta H_p = 4$ kcal. Cependant, le sulfure obtenu par précipitation (n° 2) possède une capacité d'adsorption plus marquée et ses sites sont plus actifs que ceux du sulfure (n° 3) : la valeur de la chaleur de chimisorption extrapolée à recouvrement nul est $\Delta H_c = 17$ kcal pour le sulfure n° 2, elle n'est que de 7 kcal pour le sulfure n° 3. Les vitesses d'adsorption et de désorption sont très rapides dans les deux cas.

Parallèlement à la détermination des isothermes d'adsorption, nous avons étudié la conductivité électrique des sulfures en présence de gaz chlorhydrique. Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur de type N dont la conductivité élevée est attribuée à des vacances de soufre ionisables. Les courbes exprimant l'influence de la pression d'HCl sur la conductivité des échantillons (n°s 1 et 3) sont représentées sur la figure 3. (Le sulfure de cadmium préparé par précipitation se comporte comme l'échantillon n° 3.)

L'acide chlorhydrique gazeux agit comme accepteur d'électrons à la surface du sulfure de cadmium. La chimisorption s'effectue partiellement au moins, avec un transfert d'électrons de l'adsorbant à l'adsorbat, d'autant moins important que la température augmente : aux températures où sont effectuées les mesures de conductivité, le processus d'adsorption est équilibré, toute élévation de température a donc pour effet de diminuer la quantité chimisorbée; en outre, le sulfure de cadmium se comporte comme tous les sulfures métalliques semi-conducteurs : à partir d'un certain seuil de température, ses propriétés électriques deviennent indépendantes de la concentration des impuretés introduites. La diminution du nombre de porteurs libres provoquée par l'action du gaz chlorhydrique, entraîne une augmentation de la valeur de l'énergie d'activation de conduction (*fig.* 4). Pour l'échantillon n° 3, on passe de $E = 0{,}75$ eV sous vide à $E = 1{,}1$ eV sous une pression d'HCl de 10^{-1} torr.

L'acide chlorhydrique sec se chimisorbe réversiblement sur le sulfure de cadmium à partir de 60°C avec localisation des électrons libres sur la particule chimisorbée. La chaleur de chimisorption dépend du type d'échantillon : les sites d'adsorption du sulfure préparé par précipitation étant les plus actifs.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

(1) J. C. Colson, B. Sorbo et C. Mathiron, non publié.
(2) C. E. Bleil et N. A. Albers, *Surface Sciences*, 2, 1964, p. 307-313.
(3) K. J. Haas, D. C. Fox et M. J. Katz, *J. Phys. Chim. Solids*, 26, 1965, p. 1779-1786.
(4) D. Delafosse, J. P. Budelot et S. Coquillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 341.

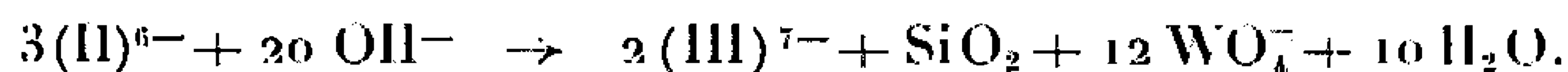
(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Stades de réduction élevés de l'acide silico-12-tungstique.* Note (*) de M. GILBERT HERVÉ, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction électrolytique à 0°C et en soude 2 N du dérivé IV (à $n = 4\ e^-$ ajoutés par mole) de l'acide silico-12-tungstique conduit au dérivé V. En milieu HCl, 0,5 M, deux dérivés réduits, à $n = 6$ et $8\ e^-$ introduits par mole, notés VI′ et VIII′, ont été obtenus.

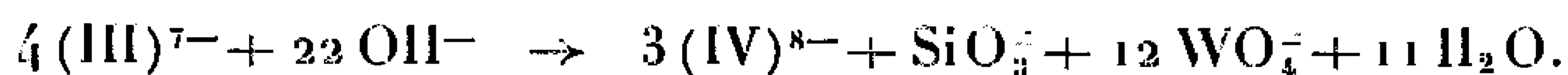
Nous avons précédemment démontré l'existence de quatre dérivés réduits de l'acide silico-12-tungstique renfermant respectivement 1, 2, 3 et 4 W pentavalents sur 12, les deux premiers, notés I et II, obtenus en milieu acide [1], les deux autres notés III et IV, obtenus en milieu alcalin de pH convenable [2]. L'étude de la stabilité de ces composés en solution aqueuse a permis, d'une part de mettre en évidence de nouvelles étapes de réduction en milieu très alcalin, d'autre part d'obtenir de nouveaux composés de réduction en milieu acide dont l'existence a été ensuite précisée par réduction électrolytique.

1. STABILITÉ DES DÉRIVÉS RÉDUITS II, III ET IV. — Le dérivé II, stable en milieu acide, se dismute à pH > 11. L'étude spectrophotométrique et polarographique de cette dismutation montre qu'elle conduit au dérivé III et au silicotungstate non réduit décomposé en ses éléments à ce pH :



$$3(\mathrm{II})^{6-} + 20\ \mathrm{OH}^- \rightarrow 2(\mathrm{III})^{7-} + \mathrm{SiO_2} + 12\ \mathrm{WO_4^{=}} + 10\ \mathrm{H_2O}.$$

Le dérivé III est stable entre pH 7 et 13. A pH > 13, il se dismute très lentement en donnant le dérivé IV et le silicotungstate non réduit, décomposé à ce pH :



$$4(\mathrm{III})^{7-} + 22\ \mathrm{OH}^- \rightarrow 3(\mathrm{IV})^{8-} + \mathrm{SiO_3^{=}} + 12\ \mathrm{WO_4^{=}} + 11\ \mathrm{H_2O}.$$

A pH < 7, il subit également une dismutation conduisant au dérivé moins réduit II et à un composé plus réduit facilement isolable en précipitant son sel de potassium vers pH 4. On obtient ainsi un composé marron étudié ci-dessous [*voir* [3]].

Le dérivé IV est stable à pH > 12. La soude 5 N ne le détruit pas. Dans la soude 8 N, il y a précipitation de son sel de sodium. A pH < 12, il se dismute en donnant le dérivé moins réduit stable au pH considéré (III à pH > 7 et II en dessous) et un produit plus réduit donnant un sel de potassium marron identique au précédent.

2. EXISTENCE DES DÉRIVÉS RÉDUITS V ET VI EN MILIEU TRÈS ALCALIN. — Nous avons noté [2] que dès pH 9 une vague de réduction de $2\ e^-$, IV → VI dont le $E_{1/2}$ dépend du pH, est observable sur les polarogrammes des dérivés réduits. Les polarogrammes du dérivé IV, stable en milieu très

alcalin, montrent que dans la soude de concentration > 1 N, cette vague se dédouble en deux vagues de 1 e^- relatives aux étapes de réduction IV → V et V → VI dont les $E_{1/2}$ sont respectivement —1,30 et —1,45 V dans Na OH 2 N.

La réduction électrolytique à —1,38 V en soude 2 N et à 0°C a permis d'obtenir le dérivé V, très oxydable. Le dérivé VI n'a pu être obtenu par réduction électrolytique.

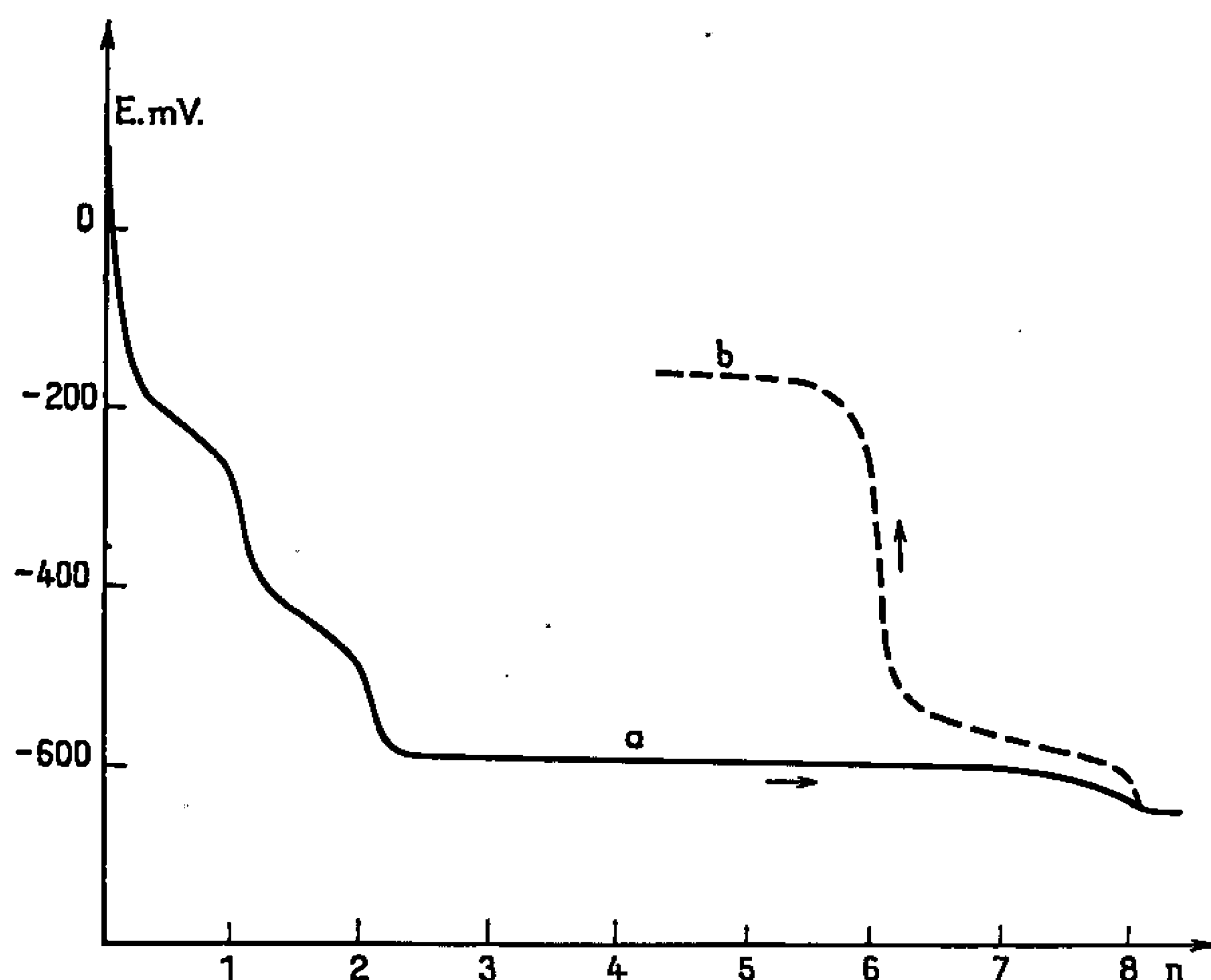


Fig. 1.

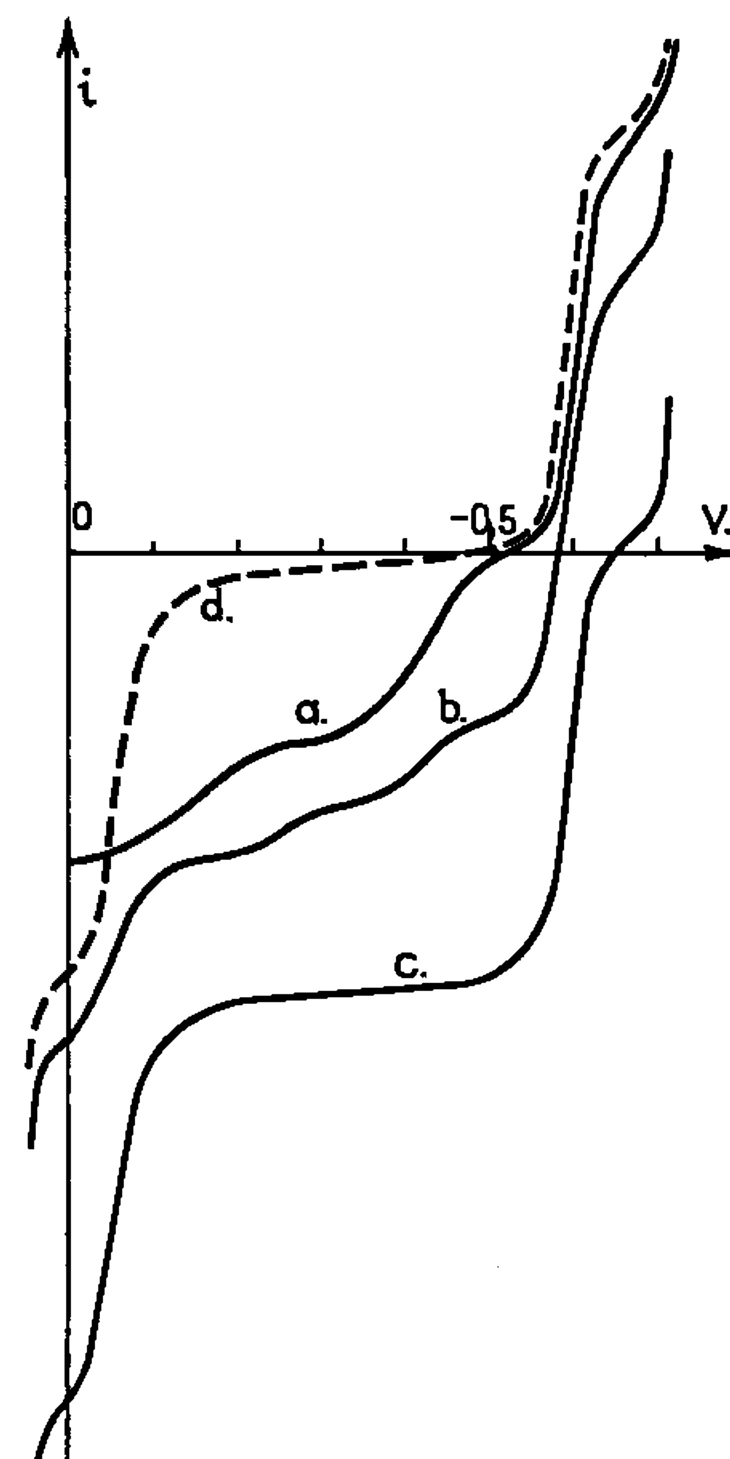


Fig. 2.

3. STADES DE RÉDUCTION ÉLEVÉS EN MILIEU ACIDE. — Le dérivé IV conduisant à un composé marron par dismutation acide, on peut espérer obtenir ce dernier en réduisant le dérivé II en milieu HCl 0,5 M à un potentiel de — 0,68 V correspondant au palier de la troisième vague de réduction II → IV. Nous avons déjà noté ([1]) que, dans ces conditions, le processus de réduction se complique. La figure 1 (courbe *a*) représente l'évolution du potentiel redox en fonction du degré de réduction *n* : après les points d'équivalence relatifs aux composés I et II, on observe un long palier puis un point d'équivalence pour $n = 8$, l'intensité du courant d'électrolyse étant alors pratiquement nulle.

Le long du palier, l'hétéropolyanion subit une transformation qui se traduit polarographiquement par la disparition progressive des deux premières vagues II → I et I → O de l'ion initial et l'apparition progressive de deux vagues anodiques, l'une de $E_{1/2} =$ — 0,05 V, l'autre de $E_{1/2} =$ — 0,60 V donc située sensiblement au même potentiel que la vague II → IV de l'ion initial (*fig.* 2 *b*, la courbe *a* représentant le

polarogramme de II). Pour $n = 8$ les deux nouvelles vagues anodiques apparaissent seules (*fig.* 2 *c*). Elles ont même hauteur que la vague II → IV de l'ion initial et correspondent donc à des étapes de $2\,e^-$. Le polarogramme, très différent de celui du silico-12-tungstate de départ, semble correspondre à un nouveau composé. Toutefois, la réoxydation électrolytique à potentiel contrôlé à — 0,30 V. suivie par potentiel redox montre un point d'équivalence pour $n = 6$ (*fig.* 1 *b*), la solution prenant alors une couleur marron très caractéristique. Le polarogramme subit une simple translation, la deuxième vague étant finalement cathodique (*fig.* 2 *d*, courbe

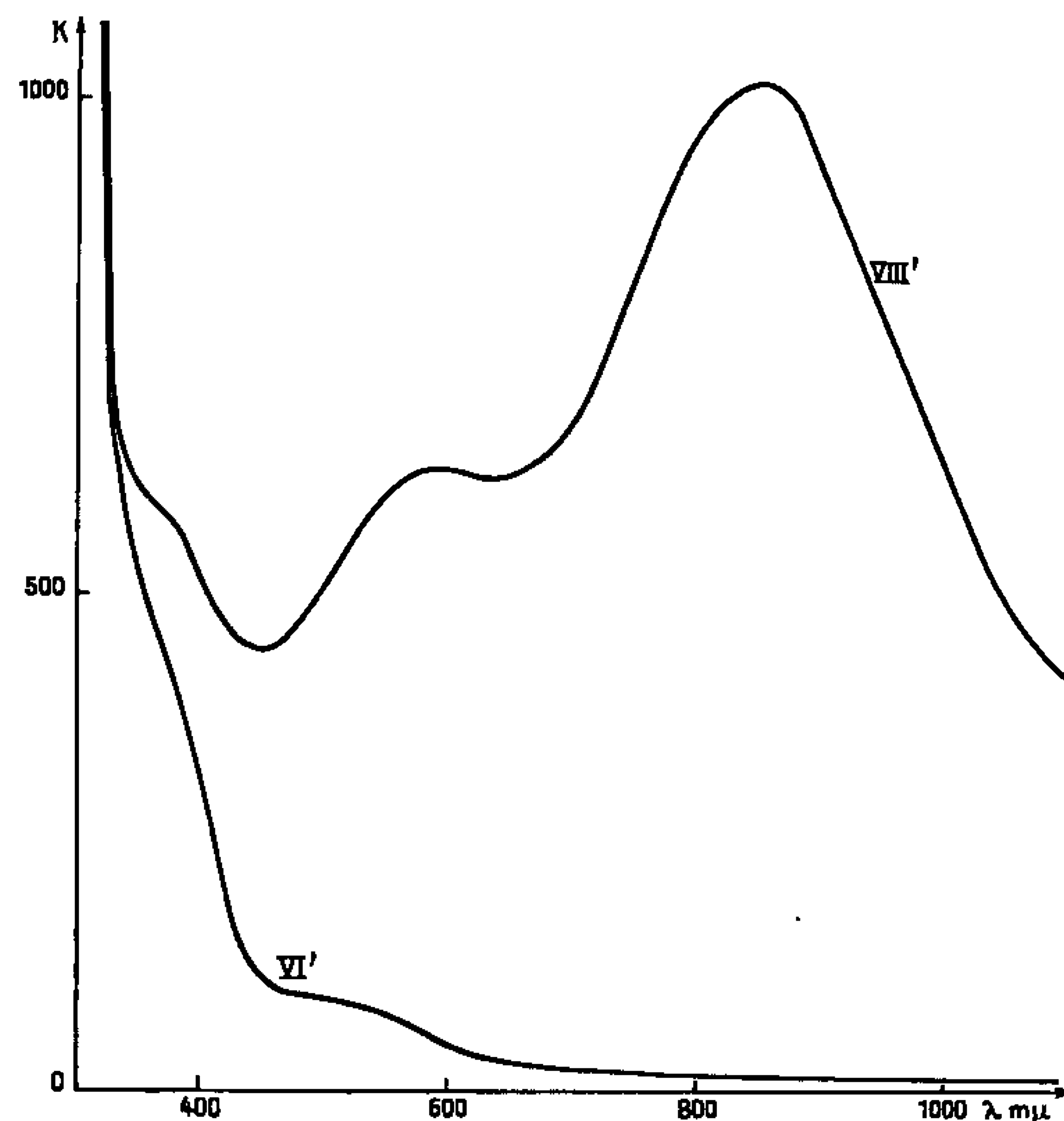


Fig. 3.

pointillée), ce qui prouve la réversibilité du processus redox. La réoxydation (électrolytique à 0 V ou chimique) de ce composé marron ne conduit pas, à température ordinaire, au composé correspondant à $n = 4$ observé polarographiquement, mais directement au silicotungstate non réduit, les vagues de ce dernier réapparaissant progressivement et les potentiels redox ne se fixant que lentement à une valeur d'équilibre, ce qui indique une transformation inverse de celle observée lors de la réduction.

Le sel de potassium du composé marron précipite vers pH 4 par addition d'un excès de $K\,CH_3CO_2 + K\,Cl$. Son analyse (W réduit par $KMn\,O_4$ et W total, par la cinchonine après réoxydation) indique un rapport W réduit/W total égal à 0,5, ce qui confirme les résultats de l'électrolyse.

Deux nouveaux silicotungstates réduits, correspondant à des degrés de réduction $n = 6$ et 8 existent donc en milieu acide, mais leur structure est probablement différente de celle du silicotungstate de départ et des

composés I, II, III, IV et V étant donné leurs circonstances de formation et la différence de leurs polarogrammes. Il faut d'ailleurs noter que si le passage d'une série à l'autre est irréversible, les processus redox sont parfaitement réversibles dans chacune d'elles. Les spectres d'absorption, dans HCl 0,5 M, de ces composés, que nous noterons VI′ et VIII′, sont représentés sur la figure 3, rapportés à W réduit.

4. Mécanisme de l'électrolyse en milieu acide. — L'obtention du dérivé marron VI′ lors des dismutations acides de III et IV permet de les interpréter facilement. La dismutation acide de IV s'écrit



$$2\,\mathrm{IV} \rightarrow \mathrm{II} + \mathrm{VI}'.$$

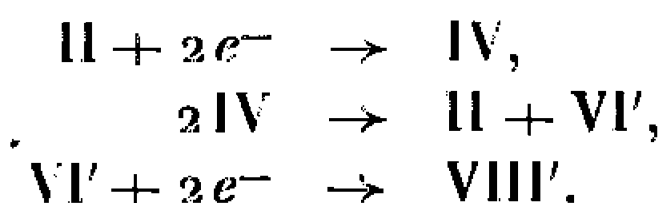
Pour la dismutation acide de III, on peut envisager deux étapes, la première



$$2\,\mathrm{III} \rightarrow \mathrm{II} + \mathrm{IV}$$

rendant compte de l'impossibilité d'existence de III en milieu acide (vague de 2 e^-, II → IV) suivie de la dismutation de IV écrite précédemment.

La connaissance de ces dismutations permet d'interpréter le processus de réduction à — 0,68 V en milieu HCl 0,50 M : le dérivé IV est formé par réduction à l'électrode mais, n'étant pas stable dans ce milieu, il se dismute; le composé VI′ ainsi formé est alors réduit car les vagues de réduction II → IV et VI′ → VIII′ sont au même potentiel. On a donc successivement



$$\begin{aligned} \mathrm{II} + 2e^- &\rightarrow \mathrm{IV}, \\ 2\,\mathrm{IV} &\rightarrow \mathrm{II} + \mathrm{VI}', \\ \mathrm{VI}' + 2e^- &\rightarrow \mathrm{VIII}'. \end{aligned}$$

Ce mécanisme explique très simplement pourquoi l'électrolyse continue jusqu'à 8 e^- introduits par mole.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

(1) P. Souchay et G. Hervé, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2486.

(2) G. Hervé, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 413.

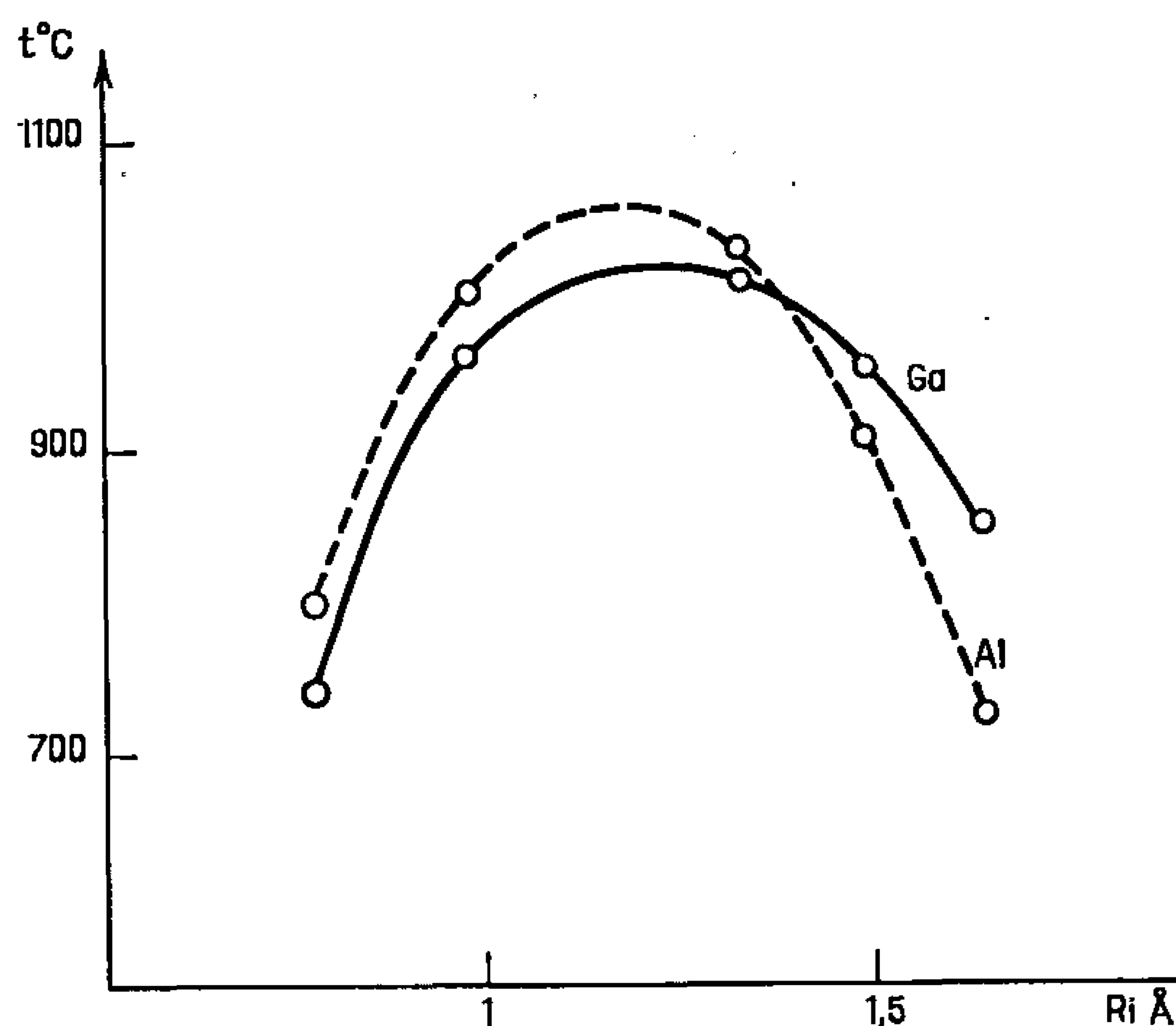
(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences de Paris, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les fluorures doubles de gallium et d'un élément alcalin, du type* GaM_3F_6. Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Jean Chassaing**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude par voie solide jusqu'à 700°C des systèmes GaF_3-MF (M = Li, Na, K, Rb, Cs) nous a fourni 14 combinaisons. Le type GaM_3F_6 est obtenu pour tous les éléments alcalins; ses composés sont tous polymorphes, à fusion congruente. Seuls $GaLi_3F_6$ et $GaNa_3F_6$ avaient été préparés, à partir de solutions aqueuses seulement, mais non étudiés (1). Préparation et identification de deux fluorures triples nouveaux : $Ga_2Li_3Na_3F_{12}$ et $GaLiK_2F_6$ cubique faces centrées.

Le mélange $GaF_3 + 3MF$ contenu dans un creuset de platine est chauffé sous argon dans un tube de nickel.

La formation de GaM_3F_6 est très facile, réaction exothermique, très rapide : 15 mn à 700°C suffisent pour l'obtenir en phase pure aux rayons X. Les composés sont identifiés par leur spectre de poudre (tableau).



1. $GaLi_3F_6$ présente une transformation allotropique à 525°C. La phase β « haute température » se conserve par trempe; on peut même l'obtenir mélangée à la phase α « basse température » par refroidissement de 300°C/h; elle se transforme par recuit.

$GaNa_3F_6$ est aussi dimorphe, avec réversibilité : 605°C, mais sans retard; la phase « haute température » ne se conserve pas par trempe. Le spectre de $GaNa_3F_6$ « basse température » est très analogue à celui de la cryolithe $AlNa_3F_6$. Cette dernière est monoclinique et devient cubique dès 550°C ($a = 7{,}95$ Å) (2).

GaK_3F_6, $GaRb_3F_6$ et $GaCs_3F_6$ présentent une surstructure à « basse température » : les raies les plus intenses du spectre X s'indexent dans le système cubique faces centrées; certaines de ces raies sont dédoublées pour GaK_3F_6 et $GaRb_3F_6$. L'analyse thermique différentielle met en

TABLEAU I.

$GaLi_3F_6$ α.

d.	I.
4,96	tf
4,26	m
4,17	F
4,02	f
3,92	m
3,30	f
3,23	f
3,07	f
3,01	m
2,88	m
2,79	f
2,46	tf
2,44	m
2,37	f
2,32	f
2,30	f
2,28	f
2,22	m
2,15	m
2,13	tf
2,12	m
2,09	f
2,07	f
2,06	f
2,01	f
1,95	f
1,90	m
1,89	f
1,88	f
1,83	ttf
1,82	m
1,79	f
1,77	f
1,74	f
1,70	f
1,68	tf
1,65	f
1,62	f
1,60	F
1,59	tf
1,58	f
1,55	f
1,54	f
1,52	f
1,50	f

$GaLi_3F_6$ β.

d.	I.
6,28	f
4,25	F
4,15	TF
3,44	F
2,98	tf
2,82	tf
2,62	F
2,47	tf
2,42	tf
2,40	m
2,39	tf
2,20	m
2,16	F
2,13	F
2,08	m
2,07	m
1,93	f
1,91	f
1,86	tf
1,81	tf
1,78	m
1,723	m
1,716	m
1,70	F
1,67	f
1,63	f
1,60	f
1,593	f
1,586	m
1,58	tf
1,57	m
1,56	f
1,51	f
1,496	f

$GaNa_3F_6$.

d.	I.
4,61	F
4,50	F
3,94	F
3,52	f
2,84	m
2,785	f
2,735	m
2,52	f
2,46	m
2,40	m
2,38	tf
2,36	m
2,354	m
2,18	m
2,12	m
2,09	f
1,97	F
1,93	f
1,91	f
1,84	tf
1,82	m
1,785	m
1,77	f
1,763	m
1,757	m
1,74	m
1,73	f
1,70	tf
1,69	f
1,63	m
1,62	m
1,60	f
1,59	F
1,58	m
1,53	tf
1,525	f
1,52	f
1,512	f
1,504	f

GaK_3F_6 γ.

d_{obs}.	I.	h, k, l.
5,008	F	1 1 1
4,331	m	2 0 0
3,066	TF	2 2 0
2,615	f	3 1 1
2,505	f	2 2 2
2,167	F	4 0 0
1,938	f	4 2 0
1,770	F	4 2 2
1,669	m	3 3 3
1,553	m	4 4 0
1,466	f	5 3 1
1,446	f	6 0 0
1,371	m	6 2 0
1,321	tf	5 3 3
1,252	f	4 4 4

$GaRb_3F_6$ δ.

d_{obs}.	I.	h, k, l.
5,178	m	1 1 1
3,172	TF	2 2 0
2,589	m	2 2 2
2,241	F	4 0 0
2,067	f	3 3 1
2,008	f	4 2 0
1,830	F	4 2 2
1,585	m	4 4 0
1,517	f	5 3 1
1,494	tf	6 0 0
1,418	m	6 2 0

$GaCs_3F_6$ β.

d_{obs}.	I.	h, k, l.
3,322	TF	2 2 0
2,833	f	3 1 1
2,714	f	2 2 2
2,353	F	4 0 0
2,144	f	3 3 1
2,072	tf	4 2 0
1,920	F	4 2 2
1,663	F	4 4 0
1,489	F	6 2 0
1,360	m	4 4 4
1,259	F	6 4 2

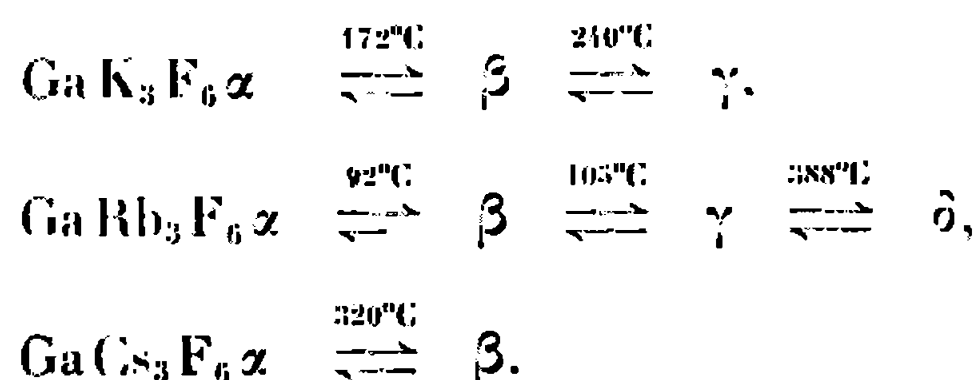
$GaLiK_2F_6$.

d_{obs}.	I.	h, k, l.
4,607	F	1 1 1
3,983	f	2 0 0
2,820	F	2 2 0
2,404	m	3 1 1
2,301	m	2 2 2
1,992	F	4 0 0
1,829	f	3 3 1
1,784	f	4 2 0
1,627	m	4 2 2
1,535	m	3 3 3
1,409	F	4 4 0
1,348	m	5 3 1
1,328	f	6 0 0
1,262	m	6 2 0
1,215	f	5 3 3
1,201	f	6 2 2

$Ga_2Li_3Na_3F_{12}$.

d_{obs}.	I.	h, k, l.
5,00	f	
4,34	F	
3,59	ttf	
3,27	tf	
3,06	TF	
2,74	m	
2,61	m	
2,50	F	
2,40	m	
2,23	F	
2,16	f	
1,987	F	
1,916	TF	
1,750	ttf	
1,730	ttf	
1,696	m	
1,665	f	
1,636	TF	
1,555	f	
1,530	m	
1,506	tf	

évidence dans l'état solide plusieurs pics à température relativement basse pour ces trois composés; sans préjuger de la nature de la modification cristalline en cause nous la notons comme suit :



Les effets observés, tous endothermiques à l'échauffement, sont réversibles; GaK_3F_6, $GaRb_3F_6$ et $GaCs_3F_6$ sont cubiques faces centrées : $a = 8{,}67$, $8{,}97$ et $9{,}40$ Å respectivement.

2. Chaque composé GaM_3F_6 est à fusion congruente. Son domaine de cristallisation s'étend en concentrations lorsqu'on passe de Li à Na, K, Rb; il est limité par un eutectique pour Li seulement, et par un péritectique pour les autres. Voici les données correspondantes :

GaM_3F_6.	Température (°C).		Composition (moles de GaF_3 %).	
Li	690	600 (*e*)	18	38,8
Na	855	665 (*p*)	15	38,5
K	810	600 (*p*)	7,5	41,5
Rb	765	565 (*p*)	6,0	41,5

M.	GaM_3F_6 (F °C).	AlM_3F_6 (F °C).	Rayon ionique M (Å).
Li	740	785	0,78
Na	960	1005	0,98
K	1010	1030	1,33
Rb	950	905	1,49
Cs	850	725	1,65

La température de fusion varie pour GaM_3F_6 ou AlM_3F_6 d'une manière analogue avec le rayon ionique de l'élément alcalin (*fig.*).

3. Nous avons obtenu $Ga_2Li_3Na_3F_{12}$ et $GaLiK_2F_6$ par réaction entre les deux fluorures doubles solides correspondants :

$Ga_2Li_3Na_3F_{12}$, isotype de la cryolithionite $Al_2Li_3Na_3F_{12}$, donne un équilibre de transition à 670°C en abandonnant $GaNa_3F_6$.

$GaLiK_2F_6$ est cubique faces centrées : $a = 7{,}97$ Å, voisin de celui de $GaNaK_2F_6$ (8,09 Å).

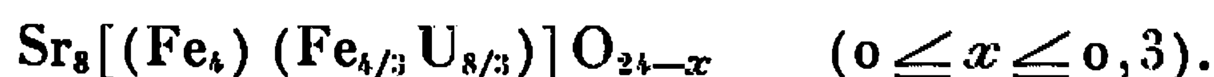
(*) Séance du 2 novembre 1966.

(1) W. Pugh, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1046.
(2) E. G. Steward et H. P. Rooksby, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 49.
(3) K. Knox et D. W. Mitchell, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 21, 1961, p. 253.

(*Sorbonne, Chaire de Chimie minérale, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la distribution des cations uranium et fer dans l'oxyde mixte de formule* $Sr_3UFe_2O_9$. Note (*) de MM. **Jacques Berthon, Claude Ropars, Jean-Claude Bernier** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique de l'oxyde mixte $Sr_3UFe_2O_{9-\varepsilon}$ conduit à la répartition suivante :



$$Sr_8[(Fe_4)(Fe_{4/3}U_{8/3})]O_{24-x} \qquad (0 \leq x \leq 0,3).$$

Le fer et l'uranium sont ordonnés sur les deux positions 4 *a* et 4 *b* du réseau cristallin défini par le groupe d'espace F *m* 3 *m*.

Nous nous proposons, dans cette Note, de donner les principales caractéristiques cristallographiques de l'oxyde mixte de formule chimique $Sr_3UFe_2O_9$, composé dont la préparation a fait l'objet d'un travail précédent [1].

L'examen aux rayons X a montré que l'ensemble des plans diffractants pouvaient s'indexer sur la base d'une maille cubique de paramètre $a = (8,066 \pm 0,002)$ Å. La mesure de densité permet de conclure que la maille cristalline contient 8/3 de « molécules » $Sr_3UFe_2O_9$ ($d_{cal} = 6,38$ g/cm^3, $d_{mes} = 6,28 \pm 0,05$ g/cm^3).

Une étude détaillée du système cristallin effectuée par mesures d'intensité de raies montre que le groupe d'espace probable est F *m* 3*m* (ou peut-être P*a* 3), les différents cations présents dans la maille étant distribués sur les positions 4 *a*, 4 *b* et 8 *c* [2] (notation de Wyckoff). L'étude quantitative de l'intensité des raies d'indice de Miller impair précise le mode de distribution des cations uranium et fer sur les positions 4*a* et 4*b* : une des deux positions cristallographiques est totalement occupée par le fer, l'autre position est occupée par l'uranium et le reste du fer, ceci dans la limite des marges d'erreurs expérimentales.

Le calcul du paramètre cristallin effectué par la méthode des distances anion-cation [[3], [4]], laisse supposer qu'il existe peut-être un très faible déficit d'oxygène provoqué par l'apparition d'uranium dans l'état d'oxydation + 5 ou de fer dans l'état d'oxydation + 2 : le calcul donnerait un déficit de l'ordre de 1 %.

Les résultats expérimentaux et les considérations sur la valeur du paramètre cristallin nous autorisent à proposer la formule



$$Sr_8\{(U_{8/3}Fe_{4/3})(Fe_4)\}O_{24-x} \qquad (0 \leq x \leq 0,3).$$

Cet oxyde mixte est ferro- ou ferrimagnétique. Son point de Curie est situé aux environs de 38°C.

Ce travail préliminaire constitue une étude de base pour l'interprétation des propriétés magnétiques de cet oxyde mixte et de différentes solutions solides qui en dérivent. L'existence de deux sous-réseaux contenant des

cations porteurs de moments magnétiques laisserait supposer l'existence de propriétés ferrimagnétiques, d'ailleurs suggérées par l'étude paramagnétique de ce composé (3).

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) C. Ropars, J. Berthon, J. C. Bernier et P. Poix, *Annales de Chimie* (sous presse).
(2) *Tables internationales de Cristallographie*, Kynoch Press, Birmingham, 1952.
(3) P. Poix, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4761.
(4) P. Poix, 2e *Séminaire sur les Céramiques nouvelles*, février 1966.

(5) La D. R. M. E. nous a aidés matériellement dans la réalisation de ce travail.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences d'Orsay,*
Bâtiment 465, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques m-amino- et m-acylamino-benzoylarylamines.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

La *m*-amination et la *m*-acylamination du benzoyle des benzoylarylamines se traduisent par des modifications spectrales analogues mais plus faibles que celles constatées pour leurs *o*-amination et *o*-acylamination.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les aroylarylamines [1] et, en particulier, sur les aminobenzoylarylamines [2], j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des *m*-aminobenzoylarylamines et de leurs dérivés du type


(A) $X_1(X_2)N.C_6H_4.CO.N(R).Ar$,

où X_1, X_2 = H, OH, NH_2 et les dérivés fonctionnels des OH et NH_2, alkyle, aryle, acyle, arylazo; $X_1(X_2)N = Ar(R)C:N.$; R = alkyle, aryle; Ar = aryle.

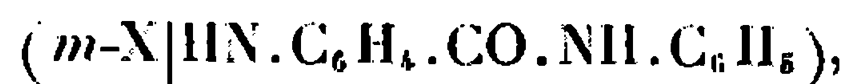
La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [3] des dérivés *N-m-aminobenzoylés de l'aniline* [126° [4]; prismes (*b* + *ep*)] et des *N-méthyl-* [149°; petites aig. (*b*)], *méthyl*-2- [145°, 138°; après solidification elle fond à 145°; aig. cotonneuses (*b*)], *méthyl*-3- [101°; aig. très fines (*b* + *ep*)], *méthyl*-4- [164°, 166°; aig. cotonneuses (*b*)], *diméthyl*-2.6- [208°; aig. cotonneuses (*a*)], *triméthyl*-2.4.6- [187°; petites aig. (*a*)], *N-phényl-* [167°, 168°; aig. brillantes (*b*)] et *phényl*-2-*aniline* (liquide visqueux jaunâtre), des dérivés *N-m-acétaminobenzoylés* de l'*aniline* [233°, 235°; aig. cotonneuses (*a*)] et des *N-méthyl-* [148°, 150°; prismes (*b* + *ep*)], *méthyl*-2- [183°, 185°; aig. cotonneuses (*a*)], *méthyl*-3- [170°, 172°; aig. fines (*a*)], *méthyl*-4- [203°, 204°; petites aig. (*a*)], *diméthyl*-2.6- [253°, 255°; aig. fines (*a*)], *triméthyl*-2.4.6- [246°, 230° en liquide qui se solidifie et fond à 246°; aig. (*a*)], *N-phényl-* [202°, 203°; aig. fines (*a*)] et *phényl-2-aniline* [186°; aig. fines (*a*)], des dérivés *N-m-benzaminobenzoylés de l'aniline* [237°, 239°; feuillets (*a*)] et des *N-méthyl-* [144°, 145°; aig. fines (*b* + *ep*)], *méthyl*-2- [148°; aig. fines (*a*)], *méthyl*-3- [192°, 193°; aig. fines (*a*)], *méthyl*-4- [228°, 229°; feuillets (*a*)], *diméthyl*-2.6- [215°, 217°; aig. cotonneuses (*a*)], *triméthyl*-2.4.6- [234°, 236°; aig. cotonneuses (*a*)], *N-phényl-* [218°, 220°; aig. (*a*)] et *phényl-2-aniline* [186°, 189°; aig. fines (*a*)] et des dérivés *N-m-triméthyl*-2.4.6 *benzaminobenzoylés* de : *aniline* [169°; aig. (*b*)] et *triméthyl*-2.4.6 *aniline* [227°, 175° en liquide se solidifiant et fondant à 227°; petites aig. (*b*)].

Les *m*-aminobenzoylarylamines ont été préparées par hydrogénation en présence de nickel Raney des solutions éthanoliques des *m*-nitrobenzoylarylamines correspondantes (Rdt quantitatif) et leurs dérivés acylés (acétylés, benzoylés, triméthyl-2.4.6 benzoylés) par traitement suivant les méthodes usuelles avec les anhydrides ou les dérivés chlorés des acides correspondants.

L'examen de l'absorption de ces substances et, en particulier, des


$(m\text{-}X.HN.C_6H_4.CO.NH|C_6H_5)$, $(m\text{-}X.HN|C_6H_4.CO.NH.C_6H_5)$

et


$(m\text{-}X|HN.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5)$,

où $X = H$, $CH_3.CO$, $C_6H_5.CO$ montre que :

1° La N-phénylation du $CO.NH_2$ des *m*-amino- et *m*-acylamino-benzamide ([5]) produit, *grosso modo*, un *très fort effet hyperchrome* et un *très faible* (*ou nul*) *effet bathochrome* sur les bandes au-deçà de (1250) et, dans le cas des *m*-amino- et *m*-acétamino-benzamide, une quasi-disparition de l'individualité des bandes A ([6]) et B; l'effet le moins important s'observe, comme il était à pressentir, pour la *m*-benzaminobenzamide (*effet spectral limite*). Il est à noter que la courbe d'absorption de la *m*-aminobenzanilide présente, en dehors des bandes A (inflexion) et B, une inflexion vers (1100) qui peut être attribuée à la présence du groupement $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$; la fréquence du maximum de celui-ci coïncide avec celle du minimum (AB) de la *m*-aminobenzamide (*fig.* 1).

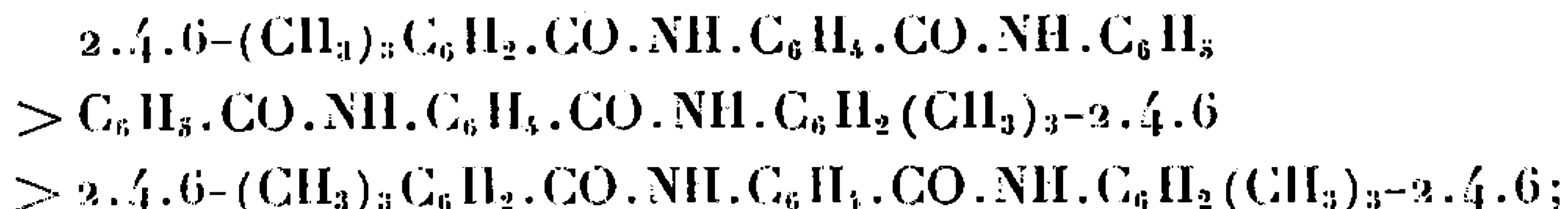
2° Les *m*-amination, *m*-acétamination et *m*-benzamination du $C_6H_5.CO$ de la benzanilide produisent une modification très profonde de son spectre le plus proche du visible; les spectres, surtout les fréquences des maximums A et B, des *m*-amino-, *m*-acétamino- et *m*-benzamino-benzanilide sont, principalement, conditionnés par les spectres respectivement des *m*-amino-, *m*-acétamino- et *m*-benzamino-benzamide (*fig.* 1).

3° La N-acétylation et la N-benzoylation du NH_2 de la *m*-aminobenzanilide se traduisent par des modifications spectrales analogues à celles constatées pour la N-acétylation et la N-benzoylation des arylamines ([7]) en général. Ainsi, par exemple, la N-acétylation de la *m*-aminobenzanilide est accompagnée, entre autres, par un très important déplacement de sa bande A [inflexion (960)] vers les grandes fréquences sans changement de la position du maximum B (1205) et par un déplacement de sa bande C (1400) vers les faibles fréquences. Sa N-benzoylation produit un effet hyperchrome et la fusion des bandes au-deçà de (1250) en une seule (1120) dont le maximum a une fréquence voisine de celle du maximum de la benzanilide (prédominance spectrale du chromophore benzanilidique) (*fig.* 1).

4° Le remplacement de l'aniline dans les *m*-amino-, *m*-acétamino- et *m*-benzamino-benzoyl-aniline par ses différents dérivés C- et N-substitués produit des modifications spectrales analogues, en général, à celles observées pour les aroylarylamines étudiées (*fig.* 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9). Ainsi, par exemple, les (*m*-$X.HN.C_6H_4.CO|NH.C_6H_5$) et $X.HN.C_6H_4.CO.NH|C_6H_5$) sont fortement diminués par la substitution au groupement $NH.C_6H_5$ de ses dérivés N- et *o*-substitués en tenant, évidemment, compte des effets spectraux « de nature » et de « position » du substituant. En particulier, la N-phénylation et la phénylation-2 du C_6H_5NH de la *m*-aminobenzanilide sont accompagnées par des modifications spectrales importantes attribuables à la coexistence des effets de « position » et de « nature » du chromophore phényle.

5° La triméthyl-2.4.6 benzoylation du NH_2 des dérivés *m*-aminobenzoylés de l'aniline et de la triméthyl-2.4.6 aniline se traduit par des

effets spectraux analogues à ceux constatés pour la triméthyl-2.4.6 benzoylation des aniline et triméthyl-2.4.6 aniline ([8]) (*fig.* 1). L'absorption des dérivés orthométhylés suivants de la *m*-benzamino-benzanilide diminue selon l'ordre :



$$2.4.6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$$
$$> C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3\text{-}2.4.6$$
$$> 2.4.6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3\text{-}2.4.6;$$

ceci est en accord avec les relations entre les effets de plusieurs ortho-substitutions effectuées sur les groupements $C_6H_5.CO$ et $C_6H_5.NH$ des composés organiques ([9]).

Bref, les effets spectraux des *m*-amination et *m*-acylaminations des benzoylarylamines se rapprochent bien plus de ceux des *o*-amination et *o*-acylaminations que de ceux des *p*-amination et *p*-acylaminations ([8]). Ils sont, en plus, moins importants que les effets des *o*-amination et *o*-acylaminations correspondantes. Ceci est en accord avec les relations spectrales entre les benzènes disubstitués isomères (*o*, *m*, *p*) du type $Y.C_6H_4.Y'$, où Y, Y'= chromophore ou auxochrome.

(*) Séance du 10 octobre 1966.

([1]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 848.

([2]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 487; *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4295.

([3]) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/3 000, N/30 000, N/1000 et N/10 000.

([4]) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne; les lettres (*a*), (*b*), (*e*) et (*ep*) désignent respectivement les solvants de cristallisation alcool, benzène, éther et éther de pétrole. Toutes les substances étudiées sont incolores sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

([5]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 207.

([6]) La bande A est remplacée par une large inflexion (épaulement).

([7]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 220; 1954, p. 99.

([8]) *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 369.

([9]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4295.

(*Laboratoire de Chimie organique I de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Phénylation radicalaire des diphényl-thiazoles, du phényl-2 thiazole et du phényl-4 thiazole.* Note (*) de MM. **Gaston Vernin**, **Henri J. M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

La phénylation radicalaire en milieu acétique des acides conjugués des diphényl-thiazoles a été effectuée par la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle. Du triphényl-thiazole est obtenu dans tous les cas parmi d'autres produits réactionnels. Les quantités de triphényl-thiazole obtenues montrent que la réactivité des positions 2, 4 et 5 du cycle thiazolique substitué par des groupements phényle se situe dans le même ordre que celle calculée pour le thiazole. D'autre part, la phénylation radicalaire des phényl-2 et phényl-4 thiazoles a été réalisée en milieu non acétique. Leur importante réactivité est mise en évidence ainsi qu'un important taux de phénylation au niveau du cycle phényle substituant le noyau thiazolique.

La phénylation du cycle thiazolique en milieu non acide ([1]) ou acide ([2]) et de quelques-uns de ses dérivés alcoylés dans les deux milieux ([3]) montre que, dans les deux cas, l'ordre trouvé pour les réactivités des positions du cycle est conforme à celui qui est calculé théoriquement ([4]).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de connaître l'ordre de réactivité des positions de certains thiazoles substitués par des groupements autres que les substituants alcoyle. Pour cela nous avons réalisé la phénylation radicalaire, en milieu acide acétique (le substrat est donc l'acide conjugué), des diphényl-thiazoles. En effet, ceux-ci conduisent à l'obtention d'un produit unique : le triphényl-thiazole. La phénylation en milieu non acétique (l'hétérocycle à phényler servant de solvant) ne peut pas être réalisée puisque les diphényl-thiazoles sont des produits solides ([5]) de point de fusion trop élevé. Les résultats suivants ont été obtenus :

Composés phénylés.	Fusion.	Taux de transformation du diphényl-thiazole en triphényl-thiazole.
Diphényl-2.4 thiazole................	93-94 ([6])	17
Diphényl-2.5 thiazole................	103-104 ([7])	2 à 3
Diphényl-4.5 thiazole................	53-55 ([8])	25

Ces résultats permettent de constater que l'ordre dans lequel se place la réactivité radicalaire de ces composés est conforme à celui calculé théoriquement pour le thiazole. Cependant, la différence de réactivité entre les diphényl-2.4 et diphényl-4.5 thiazoles est faible, alors que la différence de réactivité entre les positions 2 et 5 de l'acide conjugué du thiazole est de beaucoup plus importante. La réactivité de la position 4 du diphényl-2.5 thiazole étant identique à celle constatée lors de la méthylation radicalaire du diméthyl-2.5 thiazole ([9]). On peut ainsi penser que l'introduction dans le cycle thiazolique de groupements phényle n'apporte pas de modification très importante à la phénylation radicalaire des acides conjugués des diphényl-thiazoles.

Pour essayer de confirmer cette hypothèse, nous avons étudié la phénylation radicalaire en milieu non acide des phényl-4 et phényl-2 thiazoles.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Composés phénylés.	Pourcentage total des isomères sur le cycle thiazolique.	sur le cycle benzénique.
Phényl-2 thiazole	Position 5 : 45 » 4 : 5	Position ortho : 30 » méta : 7,5 » para : 12,5
Phényl-4 thiazole	Position 2 : 14,5 » 5 : 49,5	Position ortho : 25 » méta : 3 » para : 8

Les résultats ainsi obtenus sont intéressants sous plusieurs aspects :

— ils confirment l'ordre de réactivité établi par J. Vitry-Raymond (4) pour les monophényl-thiazoles : le remplacement de l'hydrogène en position 4 par un groupement phényle inverse l'ordre des réactivités en position 2 et en position 5 du cycle;

— ils expliquent en partie le peu de différence constatée entre les réactivités des positions 2 et 5 des acides conjugués des diphényl-thiazoles;

— et, enfin, ils rendent compte de la formation de produits secondaires lors de la phénylation du thiazole. En effet, il semble que certains composés présents dans le mélange réactionnel ne soient que des produits provenant de l'attaque par les radicaux libres, du cycle phényle des phényl-thiazoles préalablement formés.

Le mode opératoire de la phénylation des mono-phényl-thiazoles est identique à celui écrit par l'un de nous (2). Celui utilisé pour les diphényl-thiazoles est le suivant : 1 g (0,01 mole) de diphényl-thiazole en solution dans 5 cm^3 d'acide acétique est mis en réaction avec 0,5 g (0,002 mole) de peroxyde de benzoyle. Après réaction et séparation de l'acide acétique par neutralisation et extraction à l'éther, le mélange obtenu est traité par de l'acide chlorhydrique concentré. C'est sur cette fraction que l'analyse est effectuée, après que l'acide chlorhydrique ait été éliminé par neutralisation.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(1) J. Vitry-Raymond et J. Metzger, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 139.
(2) H. J. M. Dou et B. M. Lynch, *Tetrahedron letters*, 14, 1965, p. 897.
(3) H. J. M. Dou et J. Metzger, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 6870.
(4) J. Vitry-Raymond, *Thèse Sciences*, Marseille, 1963.
(5) G. Vernin, *Thèse Sciences*, Marseille, 1963.
(6) K. Hubacher, *Ann.*, 259, 1890, p. 228.
(7) S. Gabriel, *Chem. Ber.*, 43, 1910, p. 1283.
(8) F. Asinger, M. Thiel et L. Schroder, *Ann.*, 610, 1957, p. 49.
(9) H. J. M. Dou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1966, p. 1678.

(G. V. et J. M. : *Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences, Section Saint-Jérôme, Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône;*
H. J. M. D. : *Laboratoire de Recherche, Institut de Pétroléochimie et de Synthèse organique industrielle, I.P.S.O.I., traverse de la Barasse, Saint-Jérôme, Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

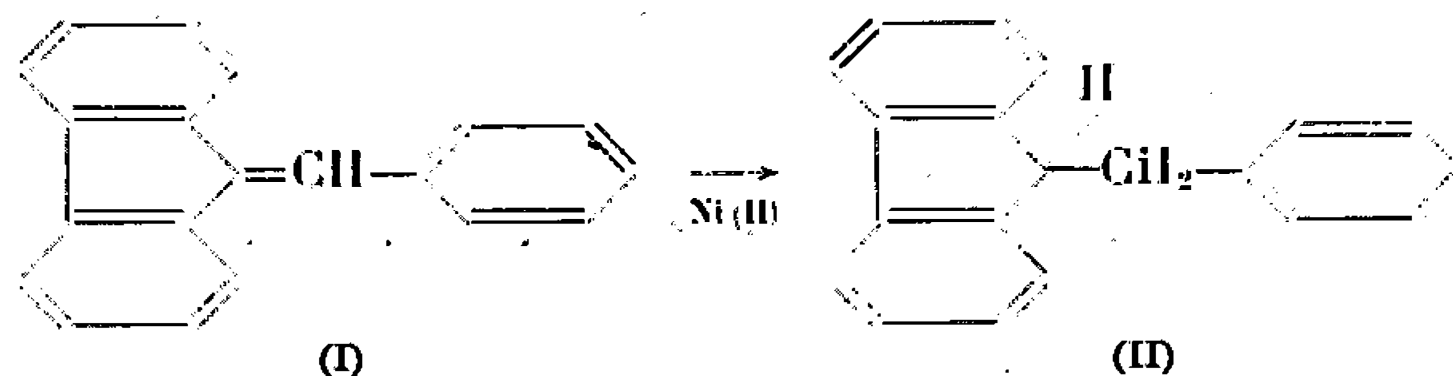
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénations de dibenzofulvènes par le nickel de Raney* W_5. *Préparation de dérivés de l'hexahydro*-1.2.3.4.4*a*.9*a* *fluorène*. Note (*) de MM. **Paul Pastour** et **Christian Barrat**, présentée par M. Georges Champetier.

En utilisant le nickel de Raney W_5 pour hydrogéner et désulfurer des diimines thiophéniques, nous avons mis en évidence des hydrogénations partielles de cycles aromatiques condensés ([1]). Ceci nous a conduits à étudier plus particulièrement l'hydrogénation de dibenzofulvènes par le nickel de Raney W_5 et nous avons ainsi préparé un certain nombre de dérivés de l'hexahydro-1.2.3.4.4*a*.9*a* fluorène.

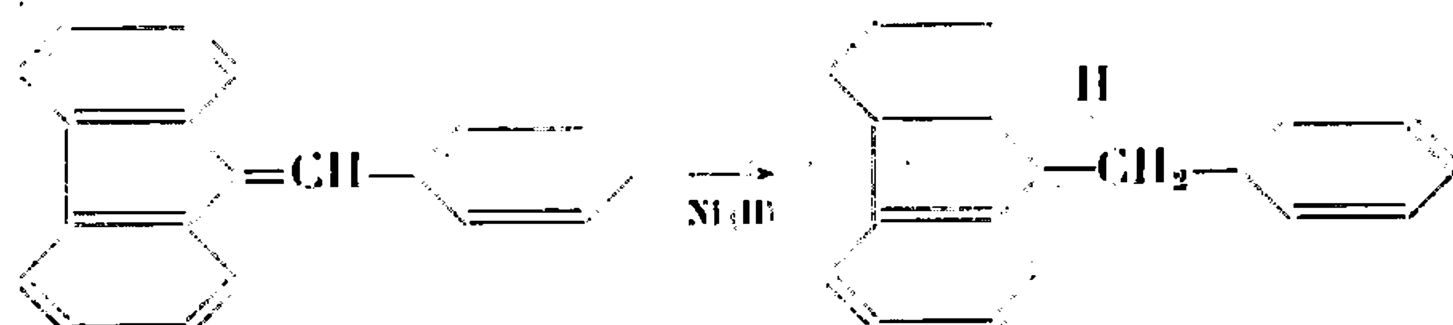
Il existe peu de travaux concernant l'hydrogénation directe de dérivés du fluorène en dérivés de l'hexahydrofluorène : Treibs et Schöller ([2]) transforment le fluorène en hexahydrofluorène par hydrogénation conduite à 120°C sous 110 atm en présence de nickel de Raney. A. Schönberg, K. H. Brosowski et E. Singer utilisent un nickel de Raney dont le type n'est pas précisé pour hydrogéner des dibenzofulvènes ([3]) et mettent surtout en évidence l'hydrogénation de la double liaison éthylénique et des réactions secondaires d'hydrogénolyse au niveau de cette double liaison. Ils ne constatent aucune hydrogénation du noyau fluorénique.

Nous avons utilisé le nickel de Raney W_5, préparé selon Adkins et Billica ([4]). Ce nickel contient environ 120 ml d'hydrogène par gramme. On l'emploie fraîchement préparé.

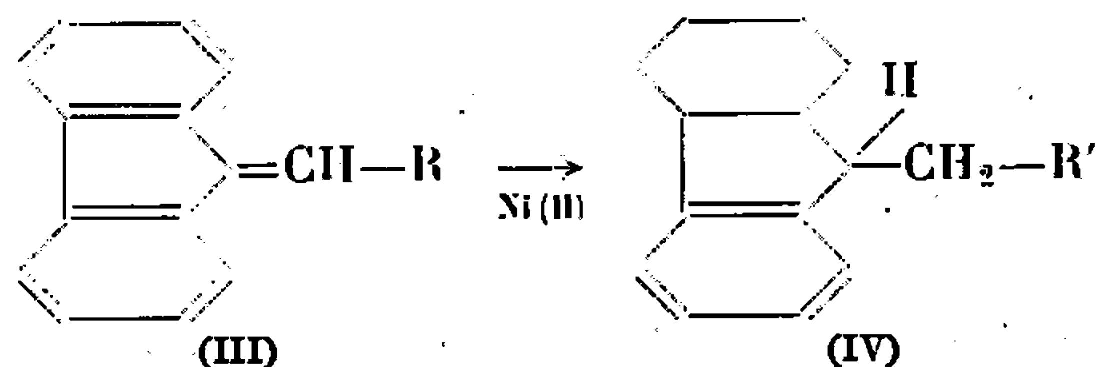
Si la masse de catalyseur est telle que la quantité d'hydrogène contenu dans le nickel corresponde exactement à la saturation de la double liaison éthylénique, on observe seulement l'hydrogénation de cette dernière. Par exemple, le benzylidène-9 fluorène (I) hydrogéné dans ces conditions en solution alcoolique et à reflux pendant 3 h environ, conduit au benzyl-9 fluorène (II) avec un rendement de 90 % :



Mais si l'on soumet (I) ou (II) à l'action d'un large excès de catalyseur en solution alcoolique et à reflux pendant 3 h, une hydrogénation partielle du noyau fluorénique se produit : il se forme alors le benzyl-9 hexahydro-1.2.3.4.4*a*.9*a* fluorène avec un rendement de 75 % :



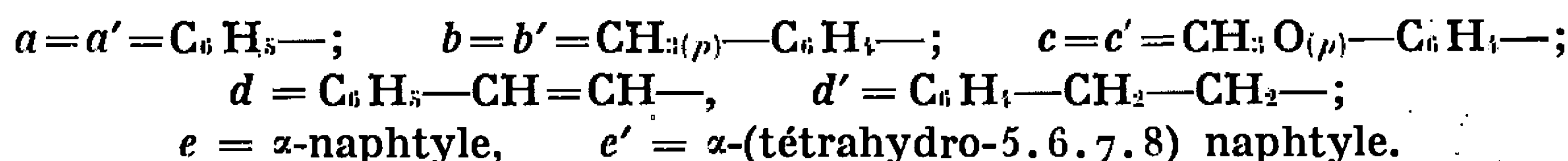
Nous avons observé cette hydrogénation sur une série de dibenzofulvènes :



Les hexahydrofluorènes obtenus par cette méthode sont des produits blancs, bien cristallisés. Le tableau suivant rassemble nos résultats :

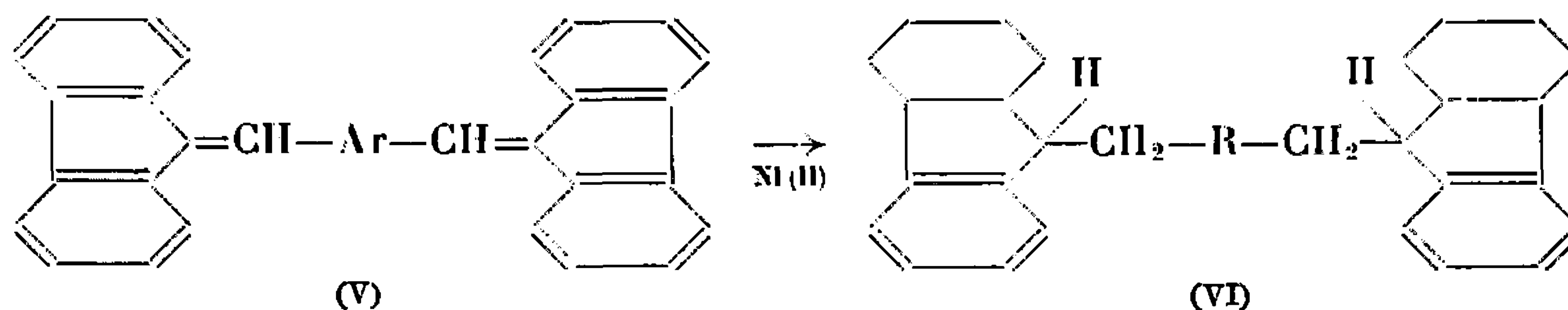
TABLEAU I.

R de (III).	R′ de (IV).	Solvant.	F (°C).	Formules.		Analyse. Calculé %.	Analyse. Trouvé %.
a ([5])	*a′*	Éthanol	56-57	$C_{20}H_{22}$	C	91,62	91,7
					H	8,38	8,4
b ([6])	*b′*	Méthanol	62	$C_{21}H_{24}$	C	91,31	91,3
					H	8,69	8,7
c ([5])	*c′*	Éther de pétrole	107	$C_{21}H_{24}O$	C	86,30	86,3
					H	8,22	8,0
d ([5])	*d′*	Méthanol	74-75	$C_{22}H_{26}$	C	91,04	90,9
					H	8,96	9,0
e ([7])	*e′*	Éthanol	85	$C_{24}H_{28}$	C	91,14	91,0
					H	8,86	9,0


$a = a' = C_6H_5$—; $b = b' = CH_{3(p)}$—C_6H_4—; $c = c' = CH_3O_{(p)}$—C_6H_4—;
$d = C_6H_5$—CH=CH—, $d' = C_6H_5$—CH_2—CH_2—;
e = α-naphtyle, e' = α-(tétrahydro-5.6.7.8) naphtyle.

L'hydrogénation de (III *e*) provoque non seulement la formation d'un noyau hexahydrofluorénique mais aussi celle d'un noyau tétrahydronaphtalénique. Ce dernier fait est caractéristique de l'action du nickel de Raney W_5 sur les dérivés du naphtalène; il a été mis en évidence par certains auteurs ([8]).

En appliquant les mêmes procédés nous avons étudié l'hydrogénation de produits contenant deux groupes dibenzofulvéniques obtenus par condensation d'un dialdéhyde avec le fluorène en présence d'éthylate de sodium :

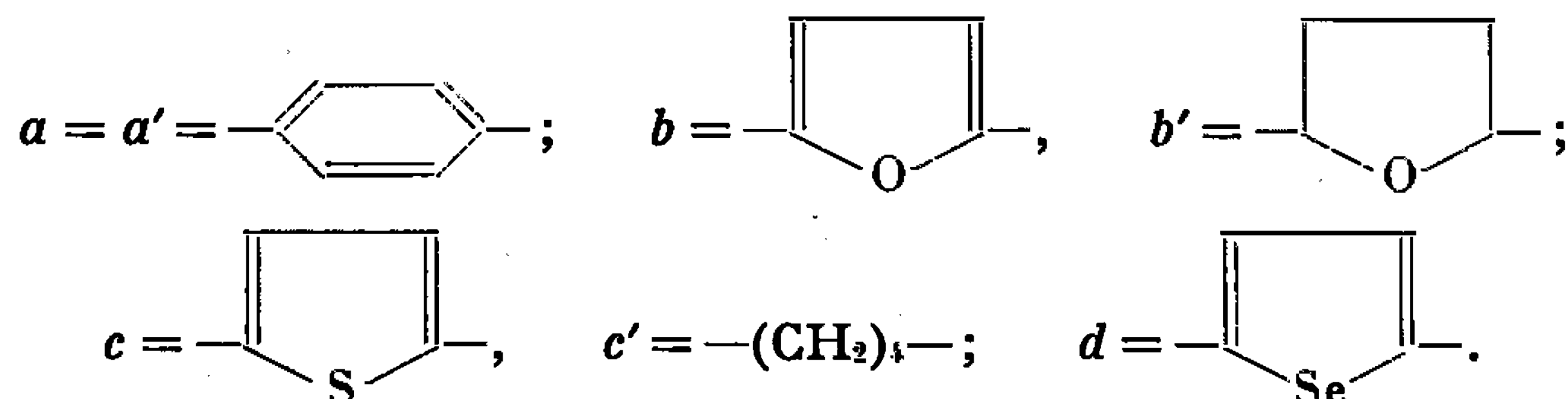


Les dérivés hexahydrofluoréniques obtenus par cette méthode se présentent sous forme de produits blancs, bien cristallisés; nous donnons leurs caractéristiques dans le tableau II.

Pour le produit (V *b*) nous observons non seulement l'hydrogénation partielle des noyaux fluoréniques mais aussi la saturation du noyau furannique.

TABLEAU II.

Ar de (V).	R de (VI).	Solvant.	F (°C).	Formules.		Analyse. Calculé %.	Trouvé %.
a ([6])	*a'*	Dioxanne	210-212	$C_{34}H_{38}$	C	91,48	91,3
					H	8,52	8,5
b ([9])	*b'*	Méthanol dioxanne	F_{inst} 170-172	$C_{32}H_{40}O$	C	87,28	87,5
					H	9,09	9,1
c	*c'*	Acétone	133	$C_{32}H_{42}$	C	90,15	90,1
d	*c'*				H	9,85	9,9



Nous avons préparé les produits (V *c*) et (V *d*), directement à partir des dialdéhydes correspondants. Dans ces deux cas, la réduction provoque l'hydrogénation désulfurante et déséléniurante des cycles thiophénique et sélénophénique en plus des hydrogénations partielles des noyaux fluoréniques.

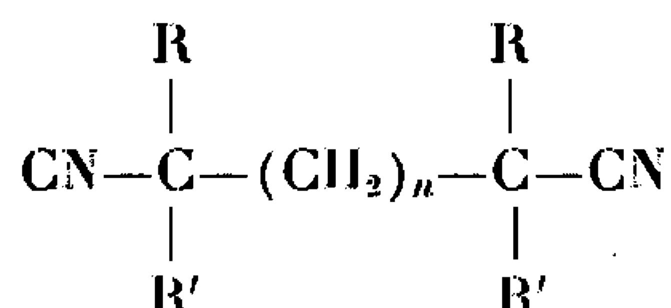
(*) Séance du 14 novembre 1966.
([1]) P. PASTOUR et C. BARRAT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3110.
([2]) W. TREIBS et R. SCHÖLLER, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 42.
([3]) A. SCHÖNBERG, K. H. BROSOWSKI et E. SINGER, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 2984.
([4]) A. ADKINS et H. R. BILLICA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 695.
([5]) J. THIELE et F. HENLE, *Ann.*, 347, 1906, p. 296.
([6]) A. SIEGLIETZ, *Chem. Ber.*, 52, 1920, p. 1515.
([7]) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Ann.*, 479, 1930, p. 56.
([8]) D. PAPA et E. SCHWENK, U. S. 2.475.718, 1949.
([9]) K. Y. NOVISTKII, V. P. VOLKOV et Y. K. YUREV, *J. Gen. Chem. U. S. S. R., Rv.*, 32, 1962, p. 391.

(*I. N. S. de Chimie industrielle*
et Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des dinitriles α, α'-tétrasubstitués. Action des organomagnésiens.* Note (*) de MM. **Jean Décombe** et **Alain Striffling**, présentée par M. Georges Champetier.

Généralisation des résultats obtenus par l'un des auteurs sur la préparation des dinitriles α, α'-tétrasubstitués et leur comportement vis-à-vis des organomagnésiens établissant que la synthèse de Blaise avec les dinitriles, substitués ou non en α et α', ne peut être réalisée normalement que lorsque les deux groupes fonctionnels sont suffisamment éloignés l'un de l'autre dans la chaîne carbonée.

Ce travail est une généralisation d'une Note précédente [1] relative à l'action des organomagnésiens sur les dinitriles α, α'-tétrasubstitués. Il porte sur les dinitriles de formule générale :



dans laquelle on a fait : $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$ et $R = R' = CH_3$ en donnant successivement à n les valeurs 3, 4 et 5.

Ces dinitriles ont été préparés en faisant agir *à froid* les dibromures $Br—(CH_2)_n—Br$ sur les dérivés sodés de l'α-phénylpropionitrile et de l'isobutyronitrile. Les rendements sont faibles quel que soit l'agent de sodation ou le solvant utilisés, car il est difficile d'éviter la déshydrohalogénation du dibromure. L'addition de diméthylformamide préconisée pour des condensations analogues dans la préparation de dinitriles tétraphénylés à groupements fonctionnels plus éloignés [2] n'apporte pas ici d'avantages sensibles. En définitive : l'α-phénylpropionitrile a été sodé par l'amidure de sodium en milieu benzénique et l'isobutyronitrile par le sodium pulvérulent dans l'éther. Lorsque R et R' sont différents on devait s'attendre à trouver deux diastéréoisomères; mais il n'a été possible d'isoler deux composés que dans le seul cas où $n = 4$.

Les dinitriles suivants ont été préparés :

Dinitrile α, α'-tétraméthylpimélique ($C_{11}H_{18}N_2$); F 116°; Rdt 17 %;

Dinitrile α, α'-diméthyl α, α'-diphénylpimélique ($C_{21}H_{22}N_2$); F 71°; Rdt 16 %;

Dinitrile α, α'-tétraméthylsubérique ($C_{12}H_{20}N_2$); F 91°; Rdt 21 %;

Dinitrile α, α'-diméthyl α, α'-diphénylsubérique ($C_{22}H_{24}N_2$) : deux diastéréoisomères : F 100° (de l'alcool) et F 94° (de l'éther de pétrole); Rdt global 21 %;

Dinitrile α, α'-tétraméthylazélaïque ($C_{13}H_{22}N_2$); F 71°; Rdt 17 %;

Dinitrile α, α'-diméthyl α, α'-diphénylazélaïque ($C_{23}H_{26}N_2$); $É_1$ 235-245°; F 81°; Rdt 30 %.

Si la préparation de ces dinitriles ne se fait qu'avec de médiocres rendements, il n'en est plus de même de leur transformation en dicétones sous

l'action de l'iodure de magnésium-éthyle qui s'effectue avec des rendements qui atteignent 90 %. Mais pour obtenir ces rendements et vaincre l'encombrement autour des groupements fonctionnels il est nécessaire d'effectuer la condensation à la température d'ébullition de l'oxyde de butyle ou d'isoamyle en utilisant quatre à cinq fois la quantité théorique de magnésien. Les dicétones méthylées et phénylées sur les atomes de carbone contigus aux fonctions cétones peuvent, comme les dinitriles correspondants, présenter deux formes diastéréoisomères; mais dans ces conditions on n'isole pratiquement qu'un seul et même produit. Pour la condensation avec le dinitrile diméthyl-diphényl-subérique nous avons utilisé l'isomère fondant à 94° qui est le plus abondant.

Seules les dicétones tétraméthylées fournissent quantitativement des oximes, en les traitant en milieu hydroalcoolique pendant 36 h par cinq fois la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine et une quantité de soude correspondant à 1,2 mole pour 2 moles de sel d'hydroxylamine; ces proportions étant celles qui correspondent au maximum de vitesse d'oxymation ([3]). On opère au thermostat à 50°.

Les dicétones suivantes ont été synthétisées :

Diméthyl-4 *diméthyl*-8 *undécanedione*-3,9 ($C_{15}H_{28}O_2$); $É_{18}$ 158-159°; Rdt 82,5 %; oxime, F 154-155°.

Diméthyl-4.8 *diphényl*-4.8 *undécanedione*-3.9 ($C_{25}H_{32}O_2$); $É_{0,7}$ 218-223°; Rdt 88 %.

Diméthyl-4 *diméthyl*-9 *dodécanedione*-3.10 ($C_{16}H_{30}O_2$) ; $É_{19}$ 177-178°; Rdt 77 %; oxime, F 166-167°.

Diméthyl-4.9 *diphényl*-4.9 *dodécanedione*-3.10 ($C_{26}H_{34}O_2$); F 105°; Rdt 85 %.

Diméthyl-4 *diméthyl*-10 *tridécanedione*-3.11 ($C_{17}H_{32}O_2$); $É_{16}$ 182-183°; Rdt 90 %; oxime, F 111°,5.

Diméthyl - 4.10 *diphényl* - 4.10 *tridécanedione* - 3.11 ($C_{27}H_{36}O_2$); $É_{0,7}$ 238-242°; Rdt 85 %.

Ces résultats confirment ceux qui ont été établis antérieurement par Mme Brini ([4]) pour les dinitriles $CN—(CH_2)_n—CN$ et par l'un de nous ([1]), pour les dinitriles α, α'-tétrasubstitués, à savoir : que, pour des raisons qui ne sont certainement pas les mêmes dans les deux cas, la synthèse de dicétones par la réaction de Blaise avec les dinitriles ne peut être réalisée de façon satisfaisante que lorsque les deux groupements fonctionnels sont suffisamment éloignés l'un de l'autre ([5]).

(*) Séance du 14 novembre 1966.
([1]) J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6628.
([2]) F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2762.
([3]) G. VAVON et P. ANZIANI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1937, p. 2033.
([4]) Mme BRINI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 339.
([5]) J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1512.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Payne et Smith en séries perhydrindanique et décalinique.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Jean-Pierre Girard** et **Joseph Boussinesq**, transmise par M. Max Mousseron.

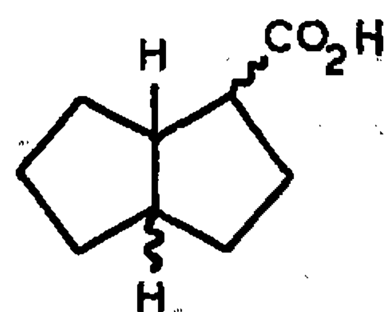
L'action de H_2O_2 et de SeO_2 sur les *cis* et *trans*-perhydrindanones-5 et *cis* et *trans*-décalones-2 a été examinée. Les composés formés dépendent essentiellement du mode de jonction des cycles.

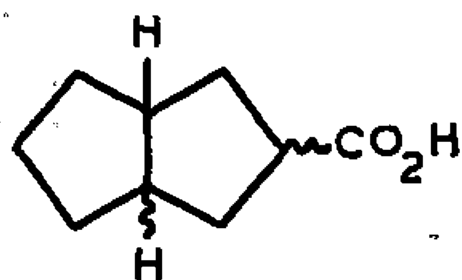
L'action de H_2O_2 et de SeO_2 dans l'alcool tertiobutylique sur la cyclohexanone conduit à l'acide cyclopentane-carboxylique [1]. Cette réaction, effectuée sur les céto-3 stéroïdes, donne des acides par régression de cycle ainsi que des lactones, des acides-alcools ou des diacides [[2], [3], [4]].

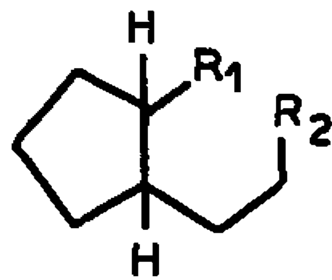
Cette réaction n'ayant jamais été examinée en série bicyclique, nous l'avons appliquée aux *cis* et *trans*-perhydrindanones-5 et aux *cis* et *trans*-décalones-2 afin de préciser à la fois l'influence du cycle adjacent non fonctionnel et celle du mode de fusion des cycles.

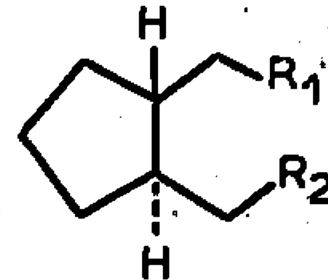
Les réactions ont été réalisées selon la technique décrite par Payne et Smith [1]. La séparation des composés formés au cours de celles-ci est effectuée par distillation fractionnée du produit brut traité par le diazométhane; on isole ainsi une première fraction constituée par les esters d'acides de régression, puis une seconde fraction qui est un mélange de diesters et d'esters-alcools. Les taux respectifs des substances obtenues sont appréciés en CPLV.

1. *Cis*-PERHYDRINDANONE-5. — *a*. Les acides *cis*-bicyclo-(3.3.0) octane-carboxyliques I_a *cis* (10 %), (I_a) *trans* (40 %) et (II_a) *trans* (14 %), déjà obtenus dans notre laboratoire [5], ont été isolés et caractérisés par le point de fusion de leurs amides et l'étude comparative en CPLV de leurs esters méthyliques avec des échantillons de référence.









(I_a) (I_b) — (II_a) (II_b)

Indice *a* = fusion *cis*;
» *b* = » *trans*.

(III_a) $R_1 = R_2 = CO_2H$.
(IV_a) $R_1 = CH_2OH$; $R_2 = CO_2H$.
(V_a) $R_1 = R_2 = CH_2OH$.

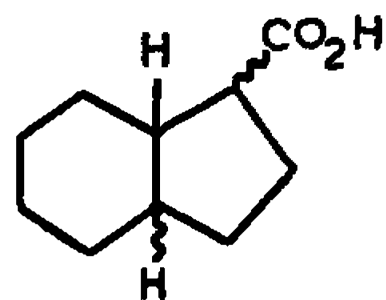
(VI_b) $R_1 = R_2 = CO_2H$.
(VII_b) $R_1 = CH_2OH$; $R_2 = CO_2H$.
(VIII_b) $R_1 = R_2 = CH_2OH$.

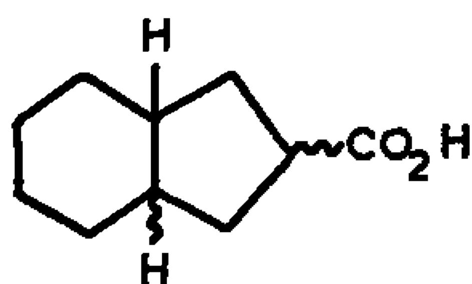
b. Les acides cyclopentane-carboxylique-1 propyloïque-2 *cis* (III_a) (23 %) et méthylol-1 cyclopentane-propyloïque-2 *cis* (IV_a) (13 %) sont identifiés par étude comparative en CPLV de leurs esters méthyliques avec des témoins. L'action de $LiAlH_4$ sur (III_a) et (IV_a) conduit au même diol (V_a).

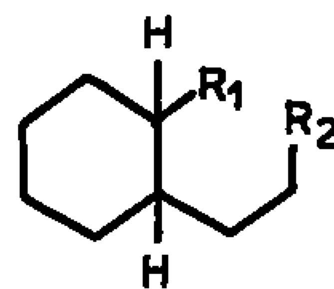
2. *Trans*-PERHYDRINDANONE-5. — *a*. L'acide *trans*-bicyclo-(3.3.0) octane carboxylique-3 (II$_b$) (49 %), isomère unique déjà obtenu par nous ([6]), est caractérisé comme précédemment. Il est accompagné par un second acide (6 %) qui, d'après les spectres infrarouge et R.M.N. de son ester méthylique, pourrait être l'acide *trans*-bicyclo-(3.3.0) octane-carboxylique-2 (I$_b$) encore inconnu.

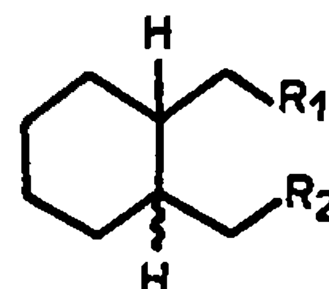
b. Les acides cyclopentane-diéthyloïque-1, 2 *trans* (VI$_b$) (38 %) et éthylol-1 cyclopentane-éthyloïque-2 *trans* (VII$_b$) (7 %) sont identifiés par analyse en CPLV des esters méthyliques. Par action de $LiAlH_4$, ils conduisent au même diol (VIII$_b$).

3. *Cis*-DÉCALONE-2. — *a*. Grâce à l'analyse chromatographique et la spectrographie de R.M.N. de leurs esters méthyliques, nous avons caractérisé les trois acides *cis*-perhydrindane-carboxyliques : (IX$_a$) *cis* (15 %), (IX$_a$) *trans* (36 %) et (X$_a$) *trans* (18 %) ([7]).









(IX$_a$)
(IX$_b$)

(X$_a$)
(X$_b$)

(XI$_a$) $R_1 = R_2 = CO_2H$.
(XIII$_a$) $R_1 = CH_2OH$; $R_2 = CO_2H$.
(XIV$_a$) $R_1 = CO_2H$; $R_2 = CH_2OH$.
(XV$_a$) $R_1 = R_2 = CH_2OH$.

(XII$_a$) $R_1 = R_2 = CO_2H$.
(XII$_b$) $R_1 = R_2 = CO_2H$.
(XVI$_b$) $R_1 = CO_2H$; $R_2 = CH_2OH$.
(XVII$_b$) $R_1 = R_2 = CH_2OH$.

b. Après hydrolyse de la seconde fraction, on isole les acides cyclohexane-carboxylique-1 propyloïque-2 *cis*, F 103° (XI$_a$) (15 %), cyclohexane-diéthyloïque-1, 2 *cis*, F 161° (XII$_a$) (10 %) et méthylol-1 cyclohexane-propyloïque-2 *cis* (XIII$_a$) (6 %). L'action de $LiAlH_4$ sur (XI$_a$) à — 10° ([8]) conduit à (XIV$_a$), isomère de (XIII$_a$); par réduction totale (XI$_a$), (XIII$_a$) et (XIV$_a$) sont convertis en (XV$_a$).

4. *Trans*-DÉCALONE-2. — *a*. Les acides *trans*-perhydrindane-carboxylique-1 (IX$_b$) (20 %) et *trans*-perhydrindane-carboxylique-2 (X$_b$) (45 %) sont séparés en CPLV préparative de leurs esters méthyliques. L'acide (IX$_b$) est caractérisé par l'identité des spectres infrarouge et de R. M. N. avec ceux décrits dans la littérature ([7]). L'acide (X$_b$) a été relié à l'amino-2 *trans*-perhydrindane (dérivé benzoylé, F 138°) ([9]).

b. Les acides cyclohexane-diéthyloïques-1, 2 *trans* (XII$_b$) (25 %) et éthylol-2 cyclohexane-éthyloïque-1 *trans* (XVI$_b$) (10 %) sont caractérisés à l'état d'esters méthyliques. L'action de $LiAlH_4$ sur (XII$_b$) et (XVI$_b$) conduit au même diol (XVII$_b$).

De l'ensemble de ces résultats se dégagent les faits suivants :

1° Le taux de régression est élevé et identique pour la *cis*-perhydrindanone-5, la *cis*-décalone-2 et la *trans*-décalone-2. La *trans*-perhydrindanone-5 conduirait à un taux légèrement inférieur, mais encore élevé (55 %). Il apparaît donc que la nature du cycle accolé et le mode de fusion ont une influence négligeable, ou faible, sur le taux de régression. L'absence de régression que nous avions observée dans la réaction de Faworsky appliquée à la chloro-6 *trans*-perhydrindanone-5 ([5]) ne doit donc pas être rapportée uniquement à la tension de l'édifice *trans*-bicyclo-(3.3.o) octanique.

2° Dans les deux séries *cis*, la réaction de régression conduit préférentiellement aux acides dans lesquels le groupement fonctionnel est inséré sur le carbone voisin de la jonction; dans les deux séries *trans*, elle évolue inversement donnant lieu préférentiellement aux acides dans lesquels la fonction est éloignée du carbone angulaire.

Dans tous les cas, les isomères *trans* (par rapport à H angulaire de référence) sont prédominants, comme nous l'avions d'ailleurs observé dans les régressions de Faworsky des dérivés chlorés de ces cétones.

3° Les réactions d'oxydation avec ouverture de cycle sont analogues en séries *cis*, la rupture apparaissant entre le carbone voisin du cycle et le carbonyle. En séries *trans*, elles sont différentes des premières, mais encore analogues entre elles, la rupture apparaissant entre le carbonyle et l'atome de carbone voisin le plus éloigné de la jonction.

Ces dernières observations rapprochent donc les deux cétones *cis* d'une part, et les deux cétones *trans* d'autre part, mais opposent les cétones *cis* aux cétones *trans*. Cette différence de comportement pourrait être liée au sens de l'énolisation de ces cétones.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

([1]) G. B. Payne et C. W. Smith, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1680.
([2]) H. M. Hellman et R. A. Jerussi, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 741.
([3]) E. Caspi, Y. Shimizu et S. N. Balasubrahmanyan, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 1271,
([4]) E. Caspi, S. H. Malhotra, Y. Shimizu, K. Maheshwari et M. J. Gasic, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 595.
([5]) R. Granger, P. F. G. Nau, J. P. Girard et J. Boussinesq, *Comptes rendus*, 262. série C, 1966, p. 1598.
([6]) R. Granger, P. F. G. Nau et Mme J. Nau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 586.
([7]) H. O. House et G. A. Frank, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2948.
([8]) W. E. Bachmann et A. S. Dreiding, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3223.
([9]) E. E. Smissman, T. L. Lemke et O. Kristiansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 334.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie,
8, rue de l'École-Normale, Montpellier, Hérault.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre de vibration et structure moléculaire de l'hexafluorure d'uranium solide.* Note (*) de MM. **Roland Bougon** et **Paul Rigny**, transmise par M. Francis Perrin.

Le spectre de vibration de UF_6 polycristallin, confirme la déformation essentiellement tétragonale observée par d'autres méthodes et révèle un léger abaissement de symétrie par rapport au groupe D_{4h} prévu pour cette déformation.

La structure moléculaire de UF_6 à l'état solide a été étudiée par résonance magnétique nucléaire [(1), (2)] et diffraction des rayons X (3). Pour ces auteurs l'octaèdre formé par les atomes de fluor entourant l'atome central d'uranium n'est pas régulier mais possède un axe F-U-F long (4,2 Å) et deux axes F-U-F courts (4,0 Å). Cet abaissement de symétrie peut s'observer par l'étude du spectre de vibration, car il entraîne des levées partielles ou totales de dégénérescence ainsi que des modifications de règles de sélections; par ailleurs, la présence du centre de symétrie introduit l'exclusion mutuelle des transitions Raman ou infrarouge.

Pour une molécule de type XY_6 la symétrie du groupe O_h (5) permet de prévoir que sur six vibrations fondamentales, deux sont actives en infrarouge (ν_3 et ν_4 de type F_{1u}), trois sont actives en Raman (ν_1, ν_2, ν_5 de types respectifs A_{1g}, E_g, F_{2g}) et une est inactive pour les deux processus.

La décomposition des types de symétrie du groupe O_h en types de symétrie du sous-groupe D_{4h} représentée dans le tableau I, montre que ν_2, ν_3, ν_4 et ν_5 doivent se dédoubler, ν_1 de type A_{1g} doit rester inchangée et, du fait de sa composante E_u, ν_6 doit devenir active en absorption infrarouge.

Tableau I.

Effet de la symétrie sur les fréquences de vibrations.

Groupe O_h	Symétrie	A_{1g}	E_g		F_{1u}		F_{2g}		F_{2u}	
	Activité	R	R		IR		R		Inactif	
Groupe D_{4h}	Symétrie	A_{1g}	A_{1g}	B_{1g}	A_{2u}	E_u	B_{2g}	E_g	B_{2u}	E_u
	Activité	R	R	R	IR	IR	R	R	Inactif	IR

1. Observations faites en diffusion Raman. — Le spectre obtenu révèle bien une déformation compatible avec la symétrie D_{4h}, ν_1 est la bande la plus intense et n'est pas dédoublée, ν_2 et ν_5 le sont.

Les fréquences observées sont données dans le tableau II. On y remarque que ces fréquences sont déplacées par rapport à celles de UF_6 gaz.

TABLEAU II.

Fréquences observées en diffusion Raman pour UF_6 *solide, comparées à celle de* UF_6 *gaz.*

Vibration.	Symétrie pour le groupe O_h.	Fréquence de vibration de UF_6 gaz (cm^{-1}).	Fréquence de vibration observée pour UF_6 solide (cm^{-1}).	Vibration.	Symétrie pour le groupe D_{4h}.
ν_1	A_{1g}	666,6 (*a*)	662	ν_1	A_{1g}
ν_2	E_g	532,1 (*b*)	512	ν'_2	A_{1g}
			526	ν''_2	B_{1g}
ν_3	F_{2g}	196,2 (*c*)	208	ν'_3	E_g
			219	ν''_3	B_{2g}

a, référence (4); *b*, déduite de la valeur de $\nu_2 + \nu_3$ observée en infrarouge; *c*, déduite de la valeur de $\nu_3 + \nu_5$ observée en infrarouge.

2. Observations faites en absorption infrarouge. — Celles-ci ont été réalisées entre 400 et 4 000 cm^{-1}. Les valeurs des fréquences de vibration de UF_6 gaz (4) nous indiquent que la seule vibration fondamentale accessible dans ce domaine est ν_3.

a. A la température ambiante, les difficultés expérimentales dues à la volatilité de UF_6 ont fait qu'il nous fut seulement possible de situer la zone d'absorption de cette bande : entre 540 et 740 cm^{-1} avec un niveau maximal de 580 à 660 cm^{-1}.

Néanmoins, il a été possible de prouver le dédoublement de cette fréquence à partir des niveaux de combinaisons $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$ dont la levée de dégénérescence est particulièrement nette (*fig.* 1 et tableau III).

TABLEAU III.

Niveaux de combinaisons $\nu_1 + \nu_3$ *et* $\nu_2 + \nu_3$.

(Pour exprimer les fréquences déduites ou calculées il a été tenu compte des valeurs observées en Raman ν'_3 et ν''_3 déduites ont servi pour exprimer les fréquences calculées).

Selon O_h. Niveau.	Selon O_h. Type de symétrie.	Selon D_{4h}. Type de symétrie.	Selon D_{4h}. Nouveaux niveaux.	Selon D_{4h}. Symétrie des nouveaux niveaux.	Selon D_{4h}. Activité.	Valeurs des fréquences (cm^{-1}). Tr.	Valeurs des fréquences (cm^{-1}). Calc.	Valeurs des fréquences (cm^{-1}). Fondamentales déduites.
$\nu_1 + \nu_3$...	F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	$\nu_1 + \nu'_3$	A_{2u}	IR	1308	–	$\nu'_3 = 646$
			$\nu_1 + \nu''_3$	E_u	IR	1261	–	$\nu''_3 = 599$
$\nu_2 + \nu_3$...	$F_{1u} + F_{2u}$	$A_{2u} + 2 E_u + B_{2u}$	$\nu'_2 + \nu'_3$	A_{2u}	IR	1168	1158	
			$\nu'_2 + \nu''_3$	E_u	IR	1120	1111	
			$\nu''_2 + \nu''_3$	E_u	IR		1125	
			$\nu''_2 + \nu'_3$	B_{2u}	Inactif		1172	

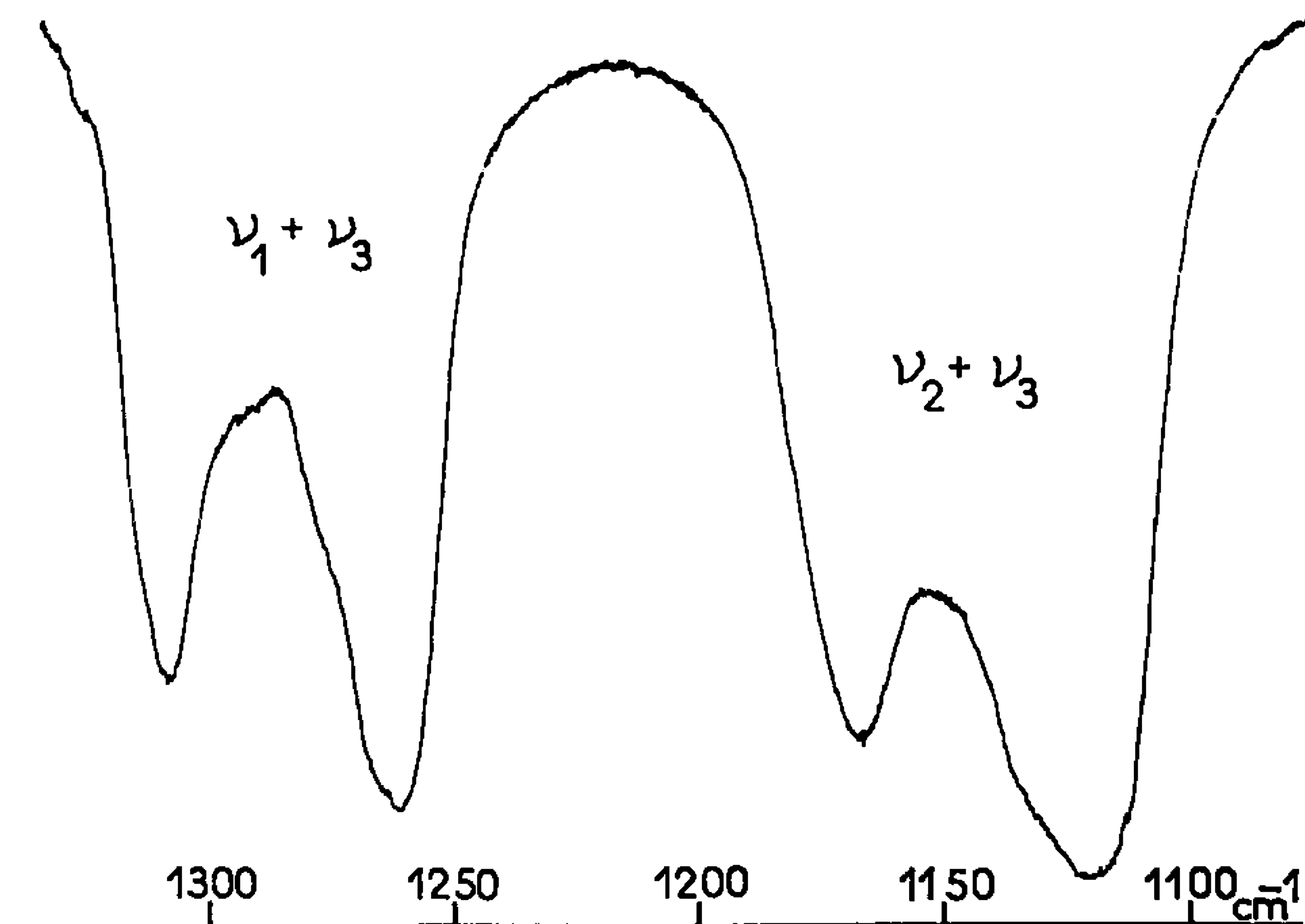


Fig. 1. — Observation du dédoublement de ν_3 sur les niveaux de combinaisons $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$.

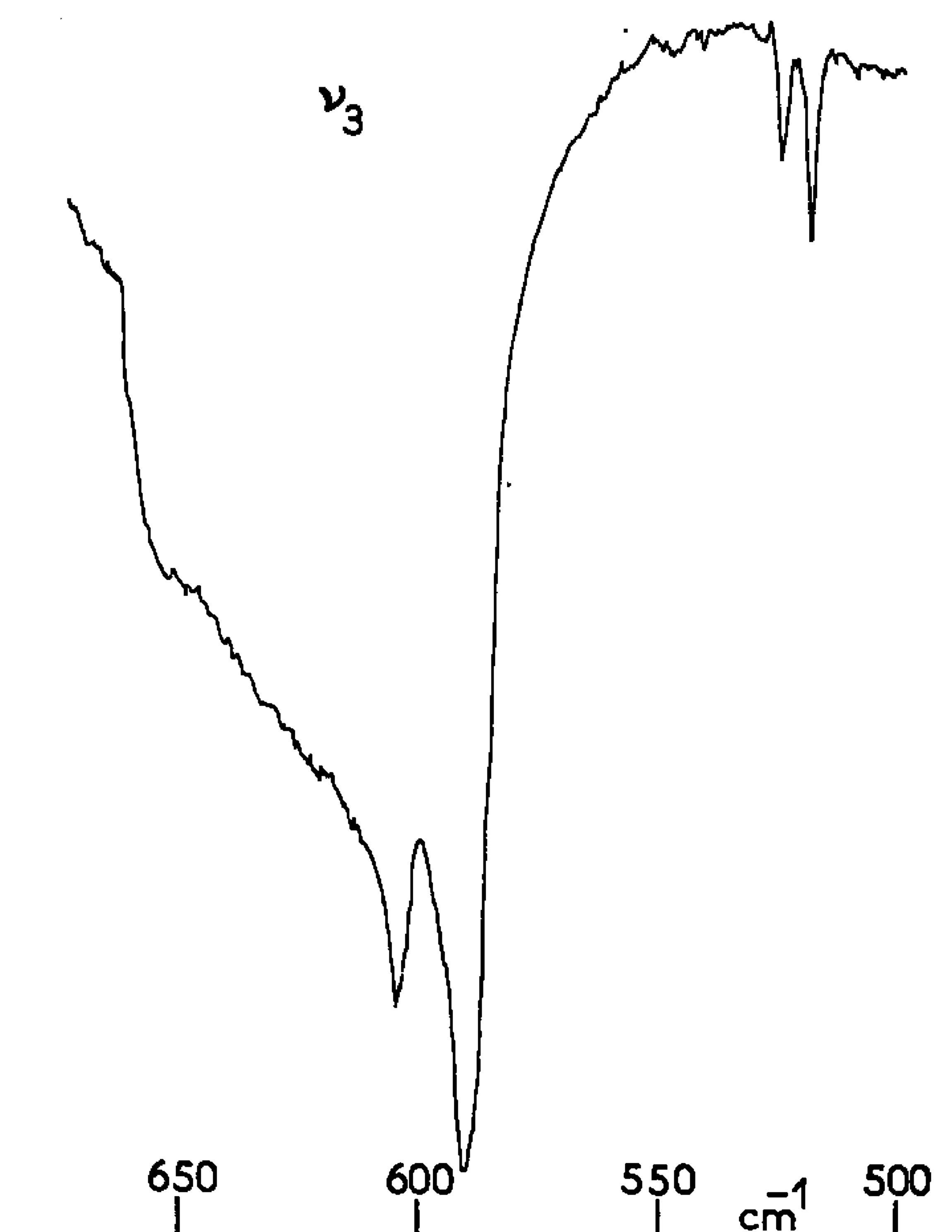


Fig. 2. — Zone d'absorption de ν_3 révélatrice d'une symétrie plus basse que D_{4h}.

Le spectre comporte également deux bandes fines à 524 et 518 cm^{-1} ininterprétables par la symétrie D_{4h}. Pour expliquer ces bandes, nous avons étudié le spectre à basse température.

b. On ne note pas de différence apparente selon que UF_6 est refroidi aux températures voisines de 80 ou 20°K, mais l'aspect du spectre (*fig.* 2)

nous révèle une symétrie plus basse que D_{4h}. En effet, si les niveaux de combinaisons trouvés à la température ambiante n'apparaissent plus qu'avec une très faible intensité, par contre les deux bandes fines à 524 et 518 cm^{-1} subsistent. De ce fait, et d'après les valeurs trouvées en diffusion Raman nous les identifions comme les fréquences ν'_2 et ν''_2 normalement interdites pour le groupe D_{4h} et pour tout groupe à centre de symétrie.

De plus, ν_3 se présente sous forme d'une zone d'absorption comportant un épaulement à 651 cm^{-1} et deux maximums d'absorption à 591 et 604 cm^{-1} que nous interprétons, l'un comme ν'_3, les autres comme ν''_3 dédoublé. Cet abaissement de symétrie pouvant par ailleurs interpréter les différences entre les fréquences trouvées et calculées du tableau III.

Le groupe d'espace D_{2h}^{16} du cristal de UF_6 [3] permet de prévoir [[6], [7]] un site moléculaire de symétrie C_s, pour lequel toutes les vibrations deviennent actives en Raman et en infrarouge.

Le spectre de vibration observé correspondant, de façon prépondérante au groupe D_{4h}, ne peut donc s'interpréter par le seul effet du site sur les règles de sélections, mais bien par une déformation tétragonale de la molécule. Par contre, nous ne pouvons conclure à une déformation supplémentaire puisque les anomalies observées peuvent aussi bien provenir de la symétrie du site moléculaire.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) P. RIGNY, Rapport C.E.A.-R 2827, 1965.
(2) R. BLINC, V. MARINKOVIC, E. PIRKMAJER et I. ZUPANCIC, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2474.
(3) J. L. HOARD et J. D. STROUPE, Cornell Report, A-1296, 1944.
(4) H. H. CLAASSEN, B. WEINSTOCK et J. C. MALM, *J. Chem. Phys.*, 25, n° 3, 1956, p. 426.
(5) G. HERZBERG, *Molecular spectra and Molecular structure*, 2, D. Van Nostrand, New-York, 1964.
(6) R. S. HALFORD, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 8.
(7) K. H. HELLBERG, A. MULLER et O. GLEMSER, *Z. Naturf.*, 21 *b*, 1966, p. 118-121.

(*Service de Documentation de Saclay*,
B.P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Essonne*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la capacité calorifique de l'alliage* FeSi *entre* 850 *et* 1580°C. Note (*) de MM. **Albert Ferrier** et **Hatto Jacobi**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'enthalpie du composé FeSi a été mesurée au moyen d'un calorimètre à chute. $H_\theta - H_{25}$ (cal/mole) a pour valeur : dans l'état solide, $-1825 + 15,47\,\theta$, ($850 < \theta < 1406$°C) et dans l'état liquide, $+2067 + 24,09\,\theta$, ($1406 < \theta < 1580$°C). La chaleur de fusion ($16 \pm 0,35$ kcal/mole) diffère peu de la somme des chaleurs de fusion des constituants. La chaleur de formation de FeSi liquide, calculée à 1406°C, est de —4,5 kcal.

Le composé défini FeSi fond à 1406°C (1) et il n'est le siège d'aucune transformation connue entre son point de fusion et 25°C, le domaine d'existence de la solution solide est peu précis mais probablement très étroit (2); il est donc possible d'utiliser un calorimètre à chute pour l'étude thermique de ce composé.

Un lingot d'alliage a été élaboré par synthèse à la composition FeSi, en creuset d'alumine, en présence d'argon purifié. Les dosages chimiques effectués sur des échantillons prélevés à différents niveaux du bain, et dans le lingot solidifié et broyé, ont donné des résultats homogènes mais correspondant à un excès de fer de l'ordre de 1 %. Cependant, l'examen aux rayons X et par micrographie d'un échantillon, ayant servi à trois mesures d'enthalpie (dont une à 80° au-dessus du point de fusion), a révélé que la phase FeSi constituait 98,3 % de l'alliage, le reste étant essentiellement Fe_5Si_3. L'erreur systématique commise sur l'enthalpie est donc certainement bien inférieure à 2 % et reste à l'intérieur de la dispersion des mesures; les résultats actuels représentent une bonne approximation de l'enthalpie du composé défini. Les mesures d'enthalpie ont été obtenues au moyen du calorimètre à chute modifié pour la mesure de la température à l'aide de la pyrométrie optique [(3), (4)], étalonné en mesurant l'enthalpie du corindon (5) et préalablement utilisé pour l'étude du silicium, du fer et du nickel [(6), (7), (8)].

Chaque mesure d'enthalpie a été prise sur un échantillon de 5,0 g d'alliage, contenu dans une boîte en alumine pesant 4,4 g, elle-même disposée dans un récipient en molybdène de 8,3 g formant corps noir. L'effet thermique dû à l'alumine et au molybdène était déterminé séparément et déduit des valeurs observées. La température initiale était lue à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament étalonné dans le four même, aux points de fusion de l'or (1063°C), du palladium (1552°C) et du platine (1769° C). L'espace laboratoire était vidé d'air, puis rempli d'argon purifié, sous une pression de 20 torr.

Il a été obtenu 19 mesures d'enthalpie de l'alliage FeSi entre 850 et 1580°C. Deux relations linéaires, supposées représenter la loi physique réelle, ont été ajustées par la méthode des moindres carrés; l'ensemble des résultats est résumé dans le tableau I. Dans la phase solide, les mesures

TABLEAU I.

Valeurs mesurées.			
Température θ (°C).	Enthalpie $H_\theta - H_{25}$ (cal/mole).	Fonctions ajustées $H_\theta - H_{25} = f(\theta)$ (cal/mole et °C).	Écart quad. moyen (cal).
851	11 458		
897	11 936		
928	12 591		
1002	13 212		
1038	14 496		
1095	15 361		
1113	15 604	État solide	
1162	16 385	$-1825 + 15{,}47\,\theta$	387
1238	16 494		
1277	18 232		
1291	17 963		
1332	18 316		
1338	18 937		
1397	20 322		
1412	36 178		
1427	36 464		
1456	36 976	État liquide	
1487	37 907	$+2067 + 24{,}09\,\theta$	114
1579	40 140		

sont plus nombreuses et l'intervalle exploré plus étendu que dans la phase liquide; la dispersion y est aussi plus importante. Sans expliquer pour l'instant ce fait d'expérience, l'intervalle de confiance de la chaleur de fusion a été estimé statistiquement en admettant l'existence de deux populations différentes de résultats (de 12 et 3 degrés de liberté). La chaleur de fusion du composé FeSi, déduite de nos mesures d'enthalpie, est de 16 ± 0,35 kcal/mole au seuil de probabilité 0,95; cette valeur peut être comparée à la somme des chaleurs de fusion de ses constituants en remarquant que :

— le point de fusion de FeSi (1406°C) est très proche de celui de Si (1412°C);

— la chaleur de fusion de Fe peut être admise constante dans un large domaine de température ([9]).

Le tableau II montre que la chaleur de fusion du composé FeSi est à peine supérieure à la somme des chaleurs de fusion des constituants.

La différence (0,6 kcal) est du même ordre de grandeur que la somme des incertitudes et n'est donc pas significative.

TABLEAU II.

Métal.	Chaleur de fusion ΔH_f (kcal/mole).	Références.
Si	12,11 ± 0,1	(9)
	11,95 ± 0,18	(10)
Fe	3,29 ± 0,08	(9)
	3,44 ± 0,05	(11)
	3,30 ± 0,1	(12)
Fe Si	16,0 ± 0,35	Présente étude

La chaleur de formation de FeSi à haute température a été calculée en combinant les résultats des présentes mesures, les valeurs de l'enthalpie de Si et Fe [(6), (7)] et la valeur connue pour la chaleur de formation à 25°C (13), $\Delta H_{25} = -19{,}2$ kcal/mole, suivant le schéma de réaction



$$(\mathrm{Fe}+\mathrm{Si})_\theta \rightarrow (\mathrm{Fe}+\mathrm{Si})_{25} \rightarrow (\mathrm{FeSi})_{25} \rightarrow (\mathrm{FeSi})_\theta.$$

Le tableau III présente les résultats du calcul pour quelques valeurs particulières de θ, correspondant aux points de transformation ou de fusion des réactants entre 850 et 1580°C. La chaleur de formation est

TABLEAU III.

Température θ (°C).	État initial. Fe_θ.		État initial. Si_θ.	État final $(FeSi)_\theta$.	Chaleur de formation à θ (kcal/mole).
911	Sol.	α	Sol.	Sol.	—20,3
	»	γ	»	»	—20,5
1392	»	γ	»	»	—20,2
	»	δ	»	»	—20,5
1406	»	δ	»	»	—20,5
	»	δ	»	Liqu.	— 4,5
1412	»	δ	»	»	— 4,5
	»	δ	Liqu.	»	—16,6
1535	»	δ	»	»	—15,6
	Liqu.		»	»	—18,9

minimale dans l'intervalle de température compris entre 1406°C (fusion de FeSi) et 1412°C (fusion de Si), lorsque les composants sont solides et le composé liquide. A la température de fusion du fer pur (1535°C), la chaleur de formation du composé FeSi a sensiblement la même valeur qu'à 25°C (— 18,9 au lieu de — 19,2 kcal/mole).

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) E. UEBELACKER et G. URBAIN, Communication personnelle (IRSID, 1965).

(2) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1958.

(3) M. Olette, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 891.
(4) A. Ferrier, *J. Sc. Instr.*, 39, 1962, p. 233.
(5) A. Ferrier et M. Olette, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4293.
(6) M. Olette, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1033.
(7) A. Ferrier et M. Olette, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2322.
(8) H. Geoffray, A. Ferrier et M. Olette, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 139.
(9) A. Ferrier, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, juillet-août 1966, 68, nos 7-8, p. 597.
(10) P. B. Kantor, O. M. Kisil et E. M. Fomichev, *Ukr. Fiz. Zhur.*, 5, 1960, p. 358.
(11) O. Vollmer, R. Kohlhaas et M. Braun, *Z. Naturfors.*, 21 *a*, 1966, p. 181.
(12) J. P. Morris, E. F. Foerster, C. W. Schultz et G. R. Zellars, *Rep. Invest. Bur. Mines U. S.*, no 6723, 1966.
(13) F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, Circular N. B. S., no 500, 1952, U. S. Government print off., Washington 25 D. C.

(Département Chimie Physique,
Institut de Recherches de la Sidérurgie, IRSID,
Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

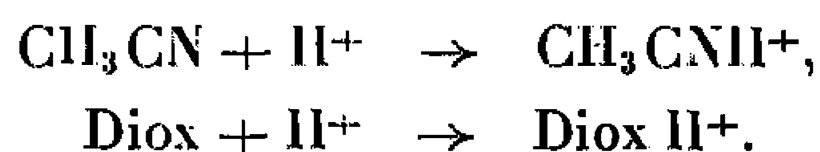
CHIMIE PHYSIQUE. — *Surtension de l'hydrogène sur l'amalgame de cuivre en milieu partiellement aqueux.* Note (*) de MM. **Lakhdar Tlili** et **Michel Collier**, présentée par M. Georges Champetier.

La décharge de l'hydrogène est étudiée en milieu partiellement aqueux à partir de courbes tension-courant, dans le but de mesurer le coefficient de transfert de ce processus et d'en déduire un mécanisme réactionnel.

Ces mesures ont pour objet la détermination du coefficient de transfert de la réaction de décharge des ions hydrogène sur l'amalgame de cuivre en milieu partiellement aqueux. Il est en effet intéressant de comparer ces valeurs à celles qu'on obtient en milieu aqueux; les différences observées permettent d'obtenir des renseignements sur le mécanisme de décharge dans chacun de ces milieux.

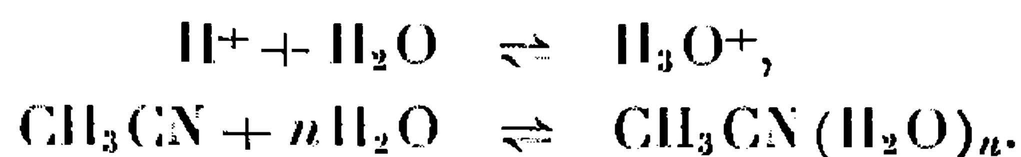
L'acidité ou la basicité d'un solvant organique influence de façon déterminante la solvatation des ions et par suite ce caractère intervient dans l'étude des potentiels d'équilibre, d'une part, et de la décharge, d'autre part. La grandeur de la constante diélectrique est en rapport avec le pouvoir dissociant du solvant, lequel est d'autant plus élevé que cette constante diélectrique est plus grande.

L'acétonitrile et le dioxanne que nous avons choisis pour cette étude peuvent être considérés comme des solvants protolytiques, accepteurs de protons, et nous pouvons écrire les réactions suivantes de solvatation :



$$CH_3CN + H^+ \rightarrow CH_3CNH^+,$$
$$\text{Diox} + H^+ \rightarrow \text{Diox}\,H^+.$$

Mais dans les milieux partiellement aqueux, existent aussi une solvatation par l'eau et une association eau-solvant qu'on peut représenter de la manière suivante :



$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+,$$
$$CH_3CN + n\,H_2O \rightleftharpoons CH_3CN(H_2O)_n.$$

Les réactions sont analogues avec le dioxanne.

Dans chaque série d'expériences, nous avons fait varier la concentration relative eau-solvant organique. Pour chaque milieu on suivait la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel par rapport à une électrode au calomel KCl saturé, imposé à une électrode d'amalgame de cuivre sur laquelle se déchargeait l'hydrogène. Ces amalgames ($0{,}125.10^{-2}$M) étaient préparés par électrolyse lente d'une solution de sulfate de cuivre acidulée et maintenus sous atmosphère d'azote au cours des expériences.

Les résultats expérimentaux ont été exploités en utilisant la loi de Tafel : $\eta = E - E_{éq} = a + b \log i$, où η est la surtension, E le potentiel de l'électrode d'amalgame par rapport à l'électrode au calomel KCl saturé, $E_{éq}$ le potentiel d'équilibre pour une intensité nulle, a et b deux constantes.

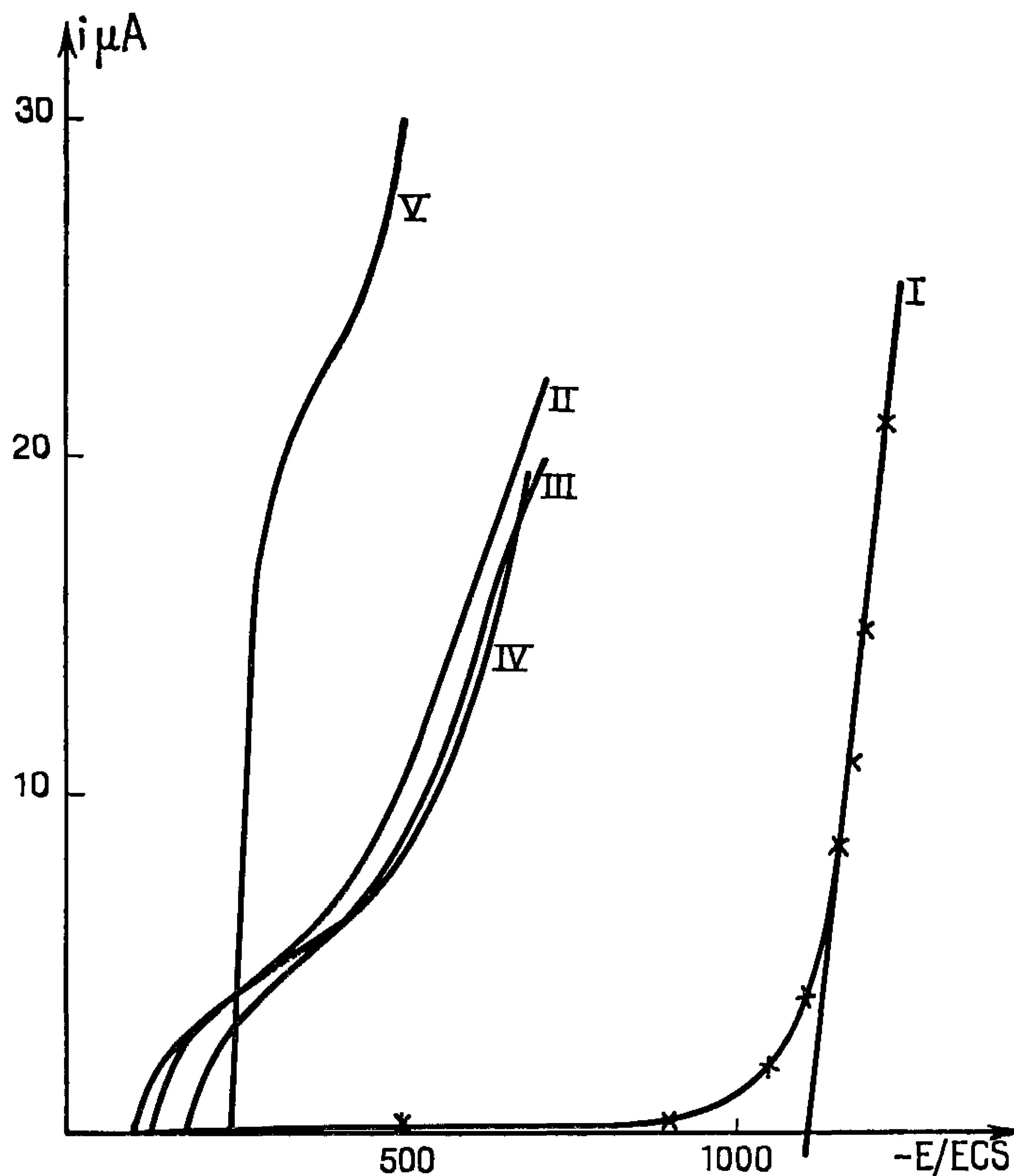


Fig. 1. — Courbe intensité-potentiel pour les mélanges eau-dioxanne.

(I) 0 % de dioxanne
(II) 20 »
(III) 40 »
(IV) 60 »
(V) 80 »

La grandeur b, pente de la droite obtenue, nous permet d'atteindre α, coefficient de transfert, lié à elle par la relation :

$$b = \frac{2,303\,RT}{\alpha F}.$$

En comparant les valeurs obtenues expérimentalement avec celles que Bockris ([2]) avait calculées théoriquement, nous pourrons déduire un mécanisme probable de décharge.

L'ensemble des courbes $i = f(E)$ est représenté sur la figure 1 pour les mélanges eau-dioxanne. On remarque que les valeurs de la tension de décharge de l'hydrogène varient d'une façon irrégulière. Ce fait peut s'expliquer par l'existence d'un potentiel de jonction liquide inconnu, et certainement variable en fonction de la composition du milieu. Néanmoins, cette incertitude n'introduit pas d'erreur dans la détermina-

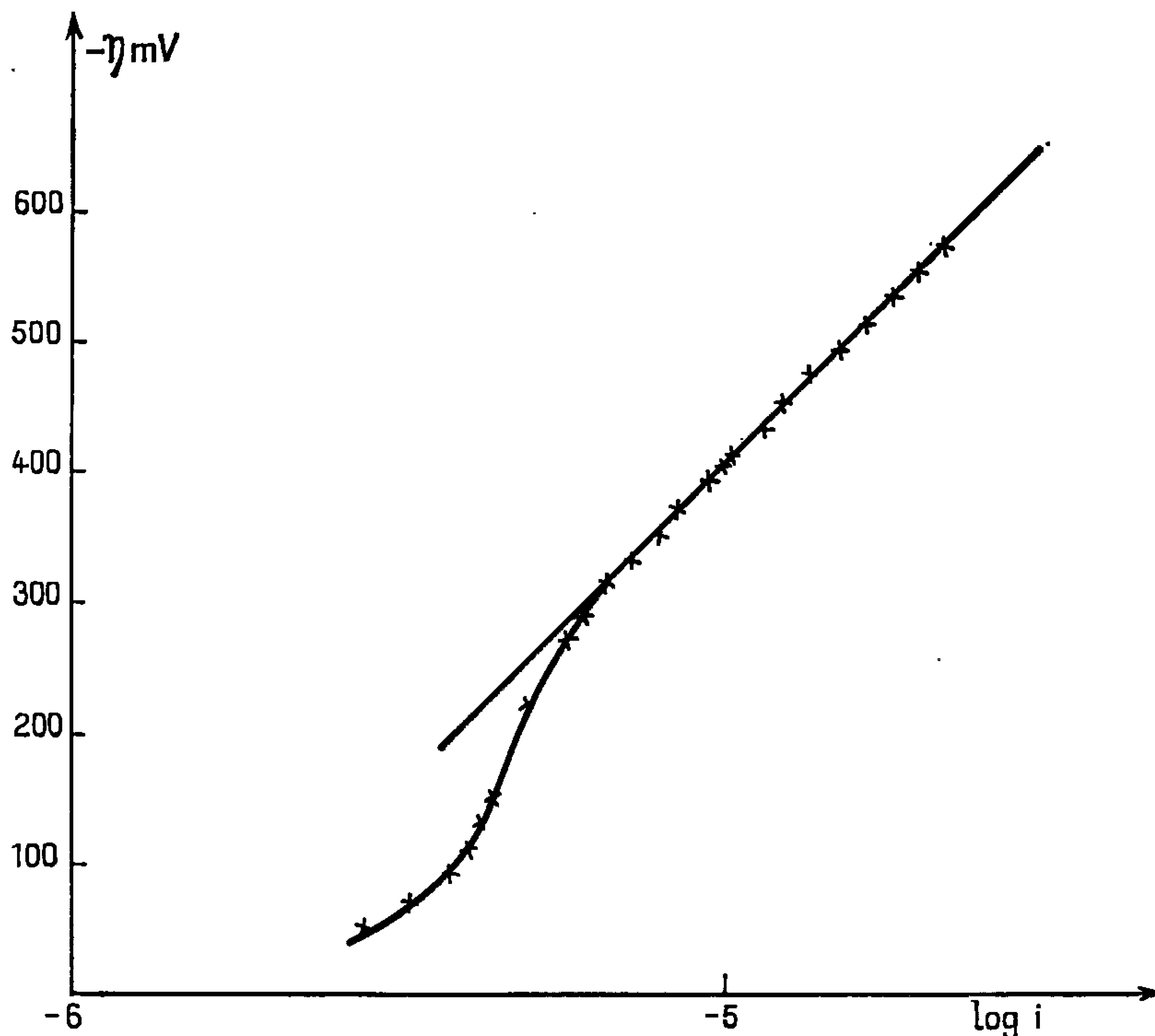


Fig. 2. — Courbe représentant la loi de Tafel pour un mélange contenant 40 % de dioxanne et 60 % d'eau.

tion graphique de b au moyen des courbes $\eta = f(\log i)$, puisque la surtension $\eta = E - E_{eq}$ n'est pas modifiée par la variation du potentiel de jonction liquide.

Un autre phénomène se manifeste aux faibles surtensions, visible surtout sur les courbes représentant les variations de η en fonction de log i. L'une de ces courbes est représentée sur la figure 2; on voit que ces tracés présentent une courbure qui a été attribuée par Frumkin (3) à un phénomène d'adsorption à la surface de l'électrode.

On observe que le coefficient b de Tafel ainsi que le coefficient de transfert α sont constants dans les mélanges eau-dioxanne :

$$b = 0,49 \pm 0,02 \quad \text{et} \quad \alpha = 0,10 \pm 0,02.$$

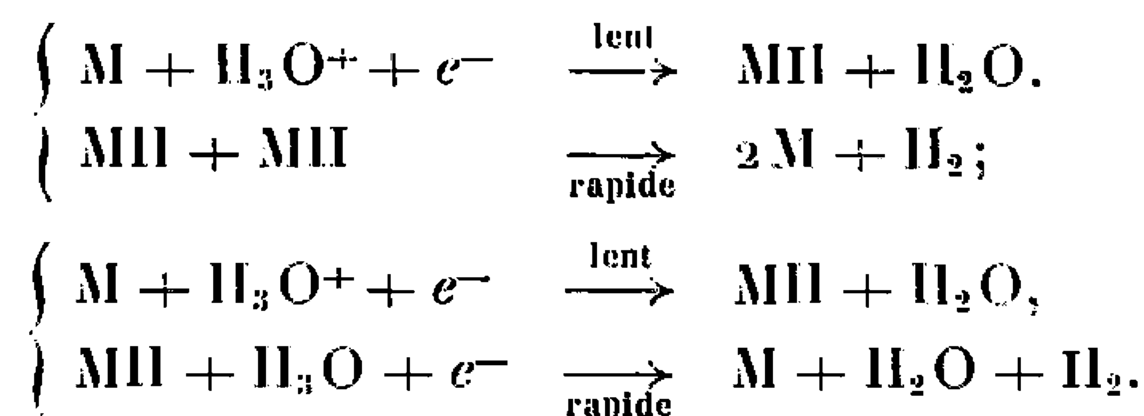
Dans les mélanges eau-acétonitrile, ces grandeurs varient un peu et tendent vers une limite dès que le milieu est assez concentré en acétonitrile on obtient :

$$b = 0{,}21 \pm 0{,}03 \quad \text{et} \quad \alpha = 0{,}27 \pm 0{,}03.$$

Par contre, des expériences en milieu aqueux conduisent aux valeurs suivantes :

$$b = 0{,}11 \quad \text{et} \quad \alpha = 0{,}45.$$

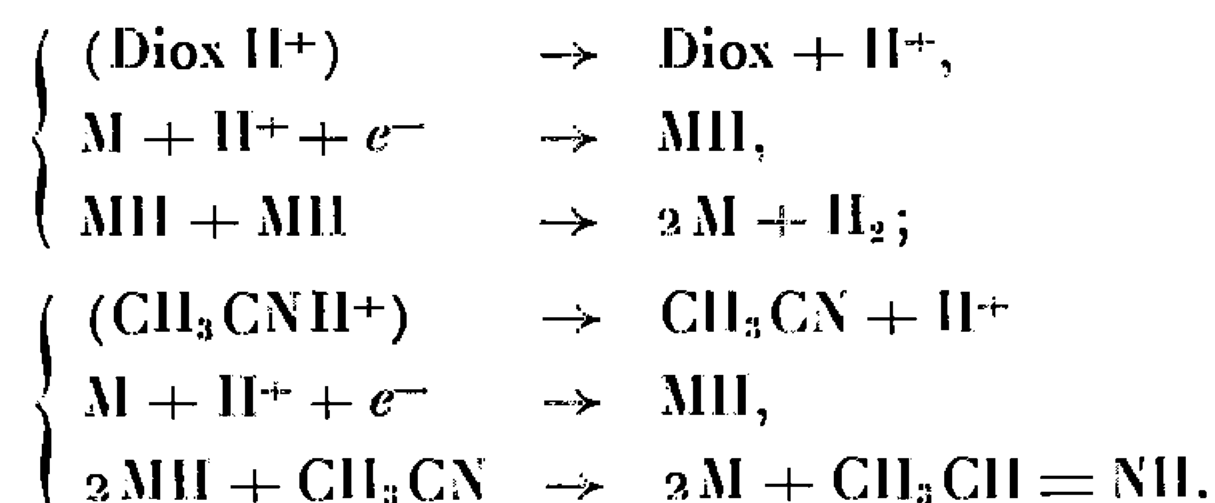
correspondant aux mécanismes décrits par Bockris [2] :



$$\begin{cases} M + H_3O^+ + e^- \xrightarrow{\text{lent}} MH + H_2O, \\ MH + MH \xrightarrow[\text{rapide}]{} 2M + H_2; \end{cases}$$

$$\begin{cases} M + H_3O^+ + e^- \xrightarrow{\text{lent}} MH + H_2O, \\ MH + H_3O + e^- \xrightarrow[\text{rapide}]{} M + H_2O + H_2. \end{cases}$$

La comparaison des résultats en milieux aqueux et partiellement aqueux nous permet de conclure que les mécanismes de décharge ne sont pas identiques dans les deux cas. Les faibles valeurs et la constance du coefficient de transfert observées pour les mélanges eau-dioxanne et eau-acétonitrile conduisent à penser que l'hydrogène se décharge à partir d'une espèce différente de H_3O^+. D'après Gierst, la réaction de décharge serait précédée par une désolvatation de l'ion H^+, et l'on pourrait représenter par les équations suivantes, l'ensemble du processus :



$$\begin{cases} (\text{Diox}\,H^+) \rightarrow \text{Diox} + H^+, \\ M + H^+ + e^- \rightarrow MH, \\ MH + MH \rightarrow 2M + H_2; \end{cases}$$

$$\begin{cases} (CH_3CNH^+) \rightarrow CH_3CN + H^+ \\ M + H^+ + e^- \rightarrow MH, \\ 2MH + CH_3CN \rightarrow 2M + CH_3CH = NH. \end{cases}$$

L'acétonitrile se différencie du dioxanne par l'intervention d'une réaction chimique conduisant à la formation d'aldimine qui est ensuite réduite en imine primaire.

Dans chacun de ces processus, la désolvatation serait l'étape contrôlant la vitesse, ce qui explique l'affaiblissement du coefficient de transfert.

(*) Séance du 24 octobre 1966.

[1] I. M. KOLTHOFF, *Treatise of Analytical Chemistry*, part I, 2, 1959, p. 464.

[2] J. O'M. BOCKRIS, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Butterworths Scientifics Pub., 1964, p. 209.

[3] J. M. FRUMKIN, *Advances in Electrochemistry*, 3, part II, Intersciences Pub., 1963, p. 287-303.

(*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures cryométriques en série thiazolique.* Note (*) de MM. **Roger Meyer** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Description d'une méthode permettant la détermination des grandeurs cryométriques caractéristiques de composés organiques (température de fusion, enthalpie de fusion, degré de pureté) sur des échantillons de moins de 1 cm^3. On l'applique à une série de huit dérivés thiazoliques.

La nécessité de connaître la pureté d'échantillons de bases thiazoliques pour réaliser des mesures physiques correctes nous a amenés à nous intéresser à la cryométrie de précision et à la mise au point de techniques expérimentales adaptées à nos besoins.

Les différentes méthodes d'analyse des courbes de cristallisation sont appliquées à la détermination des constantes cryométriques du thiazole et de sept dérivés.

1. Principe de la méthode. — Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer les « grandeurs » cryométriques [(1), (2), (3)].

Ces méthodes sont, soit du type « statique » (les quantités de chaleur absorbées par la fusion ou dégagées par la cristallisation sont mesurées directement dans un calorimètre), soit du type « dynamique » (l'avancement du degré de cristallisation de la substance et la température d'équilibre entre les phases liquide et solide varient d'une manière continue en fonction du temps).

Nous avons employé les méthodes dynamiques : on obtient des courbes de cristallisation ou de fusion temps-température. Les cellules cryométriques utilisées sont en verre [(4), (5)], le volume de produit nécessaire pour une série d'expériences varie de 20 ml dans le cas des « grosses » cellules à barbotage cyclique d'azote R à 0,3 ml pour les microcryomètres à thermistance (5). Les températures d'équilibre sont mesurées, soit avec un thermomètre à résistance de platine couplé avec un pont de Muller, soit avec une thermistance, dans les deux cas on apprécie le millième de degré absolu.

Toutes les méthodes d'analyse des courbes temps-température sont utilisées [(1), (6), (7), (8)].

A un instant donné la température d'équilibre entre les deux phases peut être calculée à partir de l'équation fondamentale

$$T = Tf_0 - \frac{N_2}{A}\,\frac{1}{1-r},$$

où

T, température d'équilibre à l'instant considéré;

Tf_0, température de cristallisation du produit idéalement pur;

N_2, fraction molaire d'impuretés contenue dans l'échantillon;

$A = H/RT^2 f_0$, constante caractéristique du produit étudié;
r, fraction de produit cristallisé;
H, enthalpie molaire de fusion du produit pur;
R, constante des gaz parfaits.

2. GRANDEURS CRYOMÉTRIQUES DE THIAZOLE. — Par l'analyse des courbes temps-température nous obtenons : la température de cristallisation du composé idéalement pur « $T f_0$ », les constantes cryoscopiques « A » ($A = H/RT^2 f_0$) et « λ » [$\lambda = (RT^2 f_0/1000\,\Delta H)\,M$], le degré de pureté de l'échantillon utilisé « p ».

La précision des mesures thermométriques est de l'ordre du centième de degré, celle du degré de pureté :

$$p = \pm\, 0{,}02 \text{ mole } \%.$$

Les constantes « A » et « λ » sont calculées à partir des abaissements cryoscopiques obtenus en additionnant au sein de l'échantillon analysé des fractions molaires connues de soluté convenablement choisi.

Étude cryométrique de thiazole. [(⁹)]

Composés.	Tf_0 (°C).	Tf_0 (°K).	A (degré⁻¹. mole⁻¹).	λ (mole/ 1000 g).	ΔH (cal. mole⁻¹).	p_i (moles %).
Thiazole	—33,57 ± 0,01	239,58	0,015	5,6	1711	99,85
Méthyl-2 thiazole	—24,718 ± 0,02	248,43	0,021	4,7	2576	99,94
Méthyl-4 thiazole	—44,13 ± 0,05	229,02	0,0204	4,85	2126	99,71
Méthyl-5 thiazole	—40,41 ± 0,05	232,74	0,017 (*)	5,82	1829	99,7
Di-Me-2.4 thiazole	—50,31 ± 0,05	222,84	0,007 (*)	16,1	690,6	99,87
Di-Me-4.5 thiazole	—17,5 ± 0,1	255,65	–	–	–	–
Ditertiobutyl-2.4 thiazole	—14,96 ± 0,02	258,19	0,019	–	2516	99,69
Tri-Me-2.4.5 thiazole	—32,46 ± 0,02	240,69	0,0187	6,7	2152	98,67

(*) Valeur approchée.

3. CONCLUSION. — La méthode mise au point permet d'étudier avec précision le comportement cryométrique des bases thiazoliques.

Il est notamment possible de mesurer la pureté d'un échantillon avec moins de 1 ml de produit, ce qui peut intéresser les laboratoires de Chimie organique.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(¹) M. P. MATHIEU, *Recherches expérimentales sur quelques étalons métrologiques* (*Mémoire Académie royale de Belgique*, Classe des Sciences, 1953, n° 1639).
(²) W. SWIETOSLAWSKI, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, Classe A, 113, 1948.

(3) Y. Doucet, *Techniques modernes et applications de la cryométrie*, Dunod, Paris, 1959.
(4) R. Meyer et J. Metzger, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 35, 1964, p. 33.
(5) J. Metzger et R. Meyer, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(6) W. P. White, *J. Phys. Chem.*, 24, 1920, p. 392.
(7) F. D. Rossini, B. J. Mair et A. R. Glasgow, *J. Res. N. B. S.*, 26, 1941, p. 591.
(8) C. R. Witschonke, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 350.
(9) R. Handley, E. F. G. Herington, M. Azzard et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1904.

(*Laboratoire de Chimie organique A,*
Faculté des Sciences, Section Saint-Jérôme,
Traverse de la Barasse, Marseille, 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détection par diffraction des rayons X et par analyse thermique différentielle de la glace et du phénol amorphes.* Note (*) de MM. André Defrain et Nguyen Trong Linh, présentée par M. Jean Wyart.

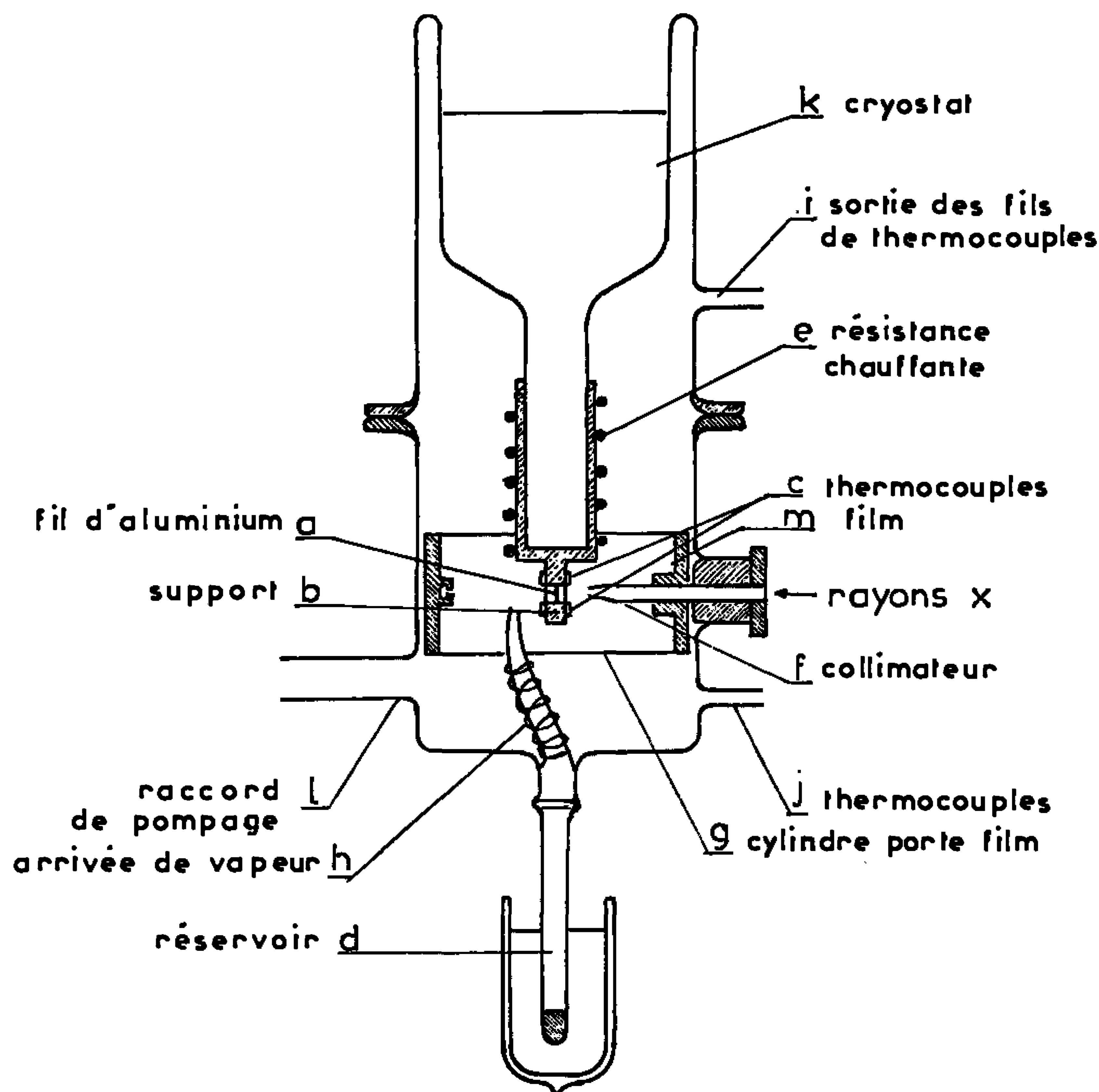
Une méthode de détection des phases solides métastables obtenues par condensation lente de la vapeur est décrite : elle utilise conjointement l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X. Les conditions de formation de la glace amorphe et de sa transformation en glace cristalline sont précisées. Le phénol amorphe est mis en évidence.

Généralement les verres [(1), (2)] sont obtenus par refroidissement des liquides surfondus. La difficulté de maintenir les liquides en surfusion ne permet pas toujours d'obtenir des substances à l'état vitreux de cette façon. Dans une suite d'études sur la surfusion des liquides moléculaires, Thomas et coll. (3) trouvent que la plupart de ces composés cristallisent et ne forment pas de verres. L'eau peut rester en surfusion jusqu'à environ —40°C, température à laquelle elle cristallise en glace hexagonale (4). Le phénol, en masses de quelques grammes, se conserve difficilement en surfusion et cristallise sans présenter de polymorphisme à la pression atmosphérique (5).

L'état vitreux peut être obtenu par condensation directe de la vapeur sur un support fortement refroidi. En effet, quand le support est à très basse température les atomes (ou les molécules) du faisceau incident se fixent sur le support en des sites qui correspondent aux points d'impact, si l'on admet que la migration des particules à la surface du support est négligeable. Si la substance possède un faible degré de symétrie, il est peu probable qu'il s'établisse, au cours du dépôt, un ordre à longue distance : nous pouvons ainsi obtenir un dépôt amorphe. Pryde et Jones (6) ont montré que l'alcool éthylique vitreux, obtenu par surfusion du liquide ou par condensation de la vapeur, a des propriétés thermodynamiques semblables.

Nous avons mis au point une chambre de diffraction des rayons X qui permet de réaliser, sous des pressions variables comprises entre 760 et 5.10^{-5} mm de mercure et des températures s'étalant de —190 à +100°C, des diagrammes de Debye-Scherrer du dépôt obtenu par condensation lente sur le porte-échantillon; conjointement, nous faisons l'analyse thermique différentielle du dépôt (*fig.* 1). La source des rayons X est le rayonnement de Cu K_{α} filtré. Suivant l'axe de la chambre est placé un fil d'aluminium (*a*), solidaire d'une plaque support (*b*), sur lesquels se condense la vapeur. Le faisceau de rayons X est centré sur le fil (*a*) tandis que le dispositif de couples thermoélectriques (*c*) est fixé sur la plaque support. Pour contrôler le débit de vapeur provenant du tube (*h*)

on sublime des échantillons solides contenus dans le réservoir (*d*) dont la température est réglable. La masse de substance déposée est de l'ordre de 0,3 g/h. La température du support (*b*) peut être fixée à $\pm 1^{\circ}$C en utilisant l'azote liquide comme fluide réfrigérant placé dans le cryostat (*k*) et en chauffant le support par la résistance (*e*), dans la gamme des températures comprises entre -190 et $+15^{\circ}$C; aux températures plus élevées, seule la résistance (*e*) assure le réglage.



a. Étude de la glace. — Nous utilisons de l'eau bipermutée et bidistillée sur quartz. Nos propres expériences menées sur la condensation lente de la vapeur d'eau ont montré l'intérêt du couplage des deux méthodes de détection : diffraction des rayons X et A. T. D. La diffraction des rayons X nous a permis de mettre en évidence trois variétés de glace : la glace amorphe et deux variétés cristallines, l'une est la glace hexagonale et l'autre semble être la glace cubique [7]. Aux températures inférieures à -140°C nous obtenons toujours des clichés de diffraction constitués d'anneaux diffus, de la glace amorphe; entre -140 et -80°C les clichés correspondent à la glace « cubique »; aux températures plus élevées, on obtient la forme hexagonale stable. L'A. T. D. révèle au cours du réchauffement deux transformations exothermiques dont les températures dépendent de la vitesse de réchauffement. Par exemple, la trans-

formation amorphe → cristal a lieu à —123°C pour la vitesse de 8°C/mn, à —120°C pour 20°C/mn et à —119°C pour 38°C/mn. On remarque que la diffraction des rayons X et l'A. T. D. ne donnent pas les mêmes valeurs des températures de la transformation amorphe → cristal; cela est dû à la différence de la durée des détections qui est pratiquement instantanée par A. T. D. et de quelques heures par diffraction des rayons X, étant donné que la durée de la transformation dépend de la température (7). Nos résultats expliquent la divergence de ceux indiqués dans la littérature (8) qui placent entre —140 et —120°C la température de la transformation de la glace amorphe en glace cristalline.

b. Étude du phénol. — Il s'agit d'un phénol d'origine « Merck » purifié par distillation sur de la poudre de zinc, sous atmosphère d'argon sec; sa teneur en eau est alors inférieure à 10.10^{-6} et son point de fusion est de 40,9°C. Tandis que des masses de plusieurs grammes ne peuvent rester en surfusion, des petits échantillons de quelques milligrammes se conservent en surfusion jusqu'à 5°C. Au-dessous de cette température, la seule forme observée est le phénol cristallin : le phénol vitreux n'a pas pu être produit à partir du liquide surfondu.

Nous avons obtenu du phénol amorphe par condensation lente de la vapeur. Sur le support maintenu à une température inférieure à —140°C, la vapeur se condense en un dépôt d'environ 1 mm d'épaisseur; les diagrammes de diffraction des rayons X correspondants sont composés de plusieurs anneaux diffus. Au réchauffement le phénol amorphe subit le plus souvent une seule transformation exothermique détectée par A. T. D Après cette transformation les clichés indiquent que le dépôt est devenu cristallin.

Les températures de début de recristallisation dépendent de la vitesse de réchauffement : à —75°C, la transformation est totale en 1 mn, à —90°C, en 1 h, et à —160°C aucune transformation n'est détectable après plusieurs heures. Par ailleurs, si l'on condense la vapeur sur un support déjà recouvert de phénol polycristallin, maintenu à —160°C, la nouvelle couche est encore faite de phénol amorphe; cette expérience montre qu'à cette température la vitesse de cristallisation est trop petite pour permettre la cristallisation du nouveau dépôt. Signalons toutefois qu'à partir de ce phénol amorphe, au cours de 35 expériences, nous n'avons pas obtenu de forme métastable qui corresponde à une phase haute pression [phénol II (9)] par similitude avec le gallium amorphe qui peut se transformer en gallium β (gallium II) (10). Dans nos expériences, des cristaux de la phase stable peuvent se former dans les parties de l'appareil qui sont à une température plus élevée que celle du porte-échantillon; ces cristaux de phénol stable peuvent servir ultérieurement de germes à la cristallisation du dépôt amorphe lorsque celle-ci est devenue possible. Nous réalisons actuellement un nouveau dispositif afin de supprimer cet inconvénient.

En utilisant conjointement la détection par diffraction des rayons X et par A. T. D. nous avons précisé les températures de transformation de la glace amorphe en glace cristalline. Nous avons contribué à expliquer la divergence des résultats cités dans la littérature, ceux-ci n'ayant été obtenus que par une seule méthode de détection. D'autre part, pour la première fois, à notre connaissance, du phénol a été obtenu à l'état amorphe et nous avons établi les conditions de sa formation.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) J. D. MACKENZIE, *Modern aspects of the vitrous state*, I, London Butterworths Ed., 1960, p. 1.

(2) PORAI-KOSHITS, *Encyclopédie de la Physique*, 5, Éditions *Encyclopédie Soviétique*, Moscou, 1966, p. 76.

(3) THOMAS et L. A. K. STAVELEY, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4569-4577.

(4) E. HEVSSTEDT, *Geof. Publikas. Norsk. Viden. Akad. Oslo*, 21, n° 9, 1960, p. 1.

(5) NAVEAU, *J. Bull. Soc. chim. Belge*, 70, 1961, p. 662-689.

(6) J. A. PRYDE et G. O. JONES, *Nature*, 170, 1952, p. 685.

(7) L. G. DOWELL et A. P. RINFRET, *Nature*, 188, 1960, p. 1144-1148.

(8) M. BLACKMAN et N. D. LISGARTEN, *Proc. Roy. Soc.*, 239, 1957, p. 93-107.

(9) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts Science*, 51, 1915, p. 55.

(10) L. BOSIO, A. DEFRAIN et I. EPELBOIN, *J. Phys. Rad.*, 27, 1966, p. 61.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure de la capacité différentielle des électrodes de platine platiné.* Note (*) de MM. Claude Bernard et Jean Clavilier, présentée par M. Georges Champetier.

Méthode de mesure de la capacité différentielle des électrodes de platine platiné. Étude de l'influence, sur les valeurs de la capacité, du potentiel de dépôt et de la quantité de platine déposé.

L'étude des mécanismes de réaction sur les électrodes à grande surface physique utilisées dans les piles à combustible demande la connaissance de leur capacité différentielle. Les méthodes pour mesurer la capacité différentielle des électrodes sont nombreuses. Les électrodes de platine platiné présentent des capacités très grandes qui rendent difficilement

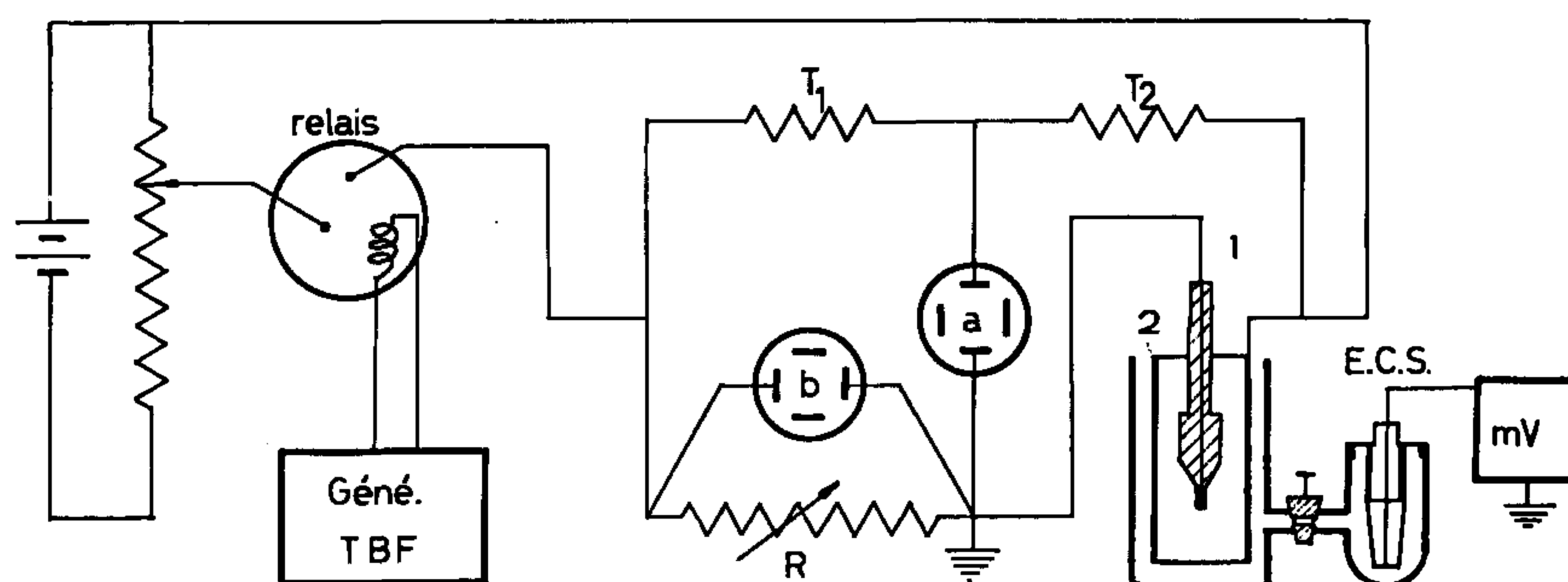


Fig. 1. — Circuit de mesure.
1, électrode étudiée; 2, contre-électrode.

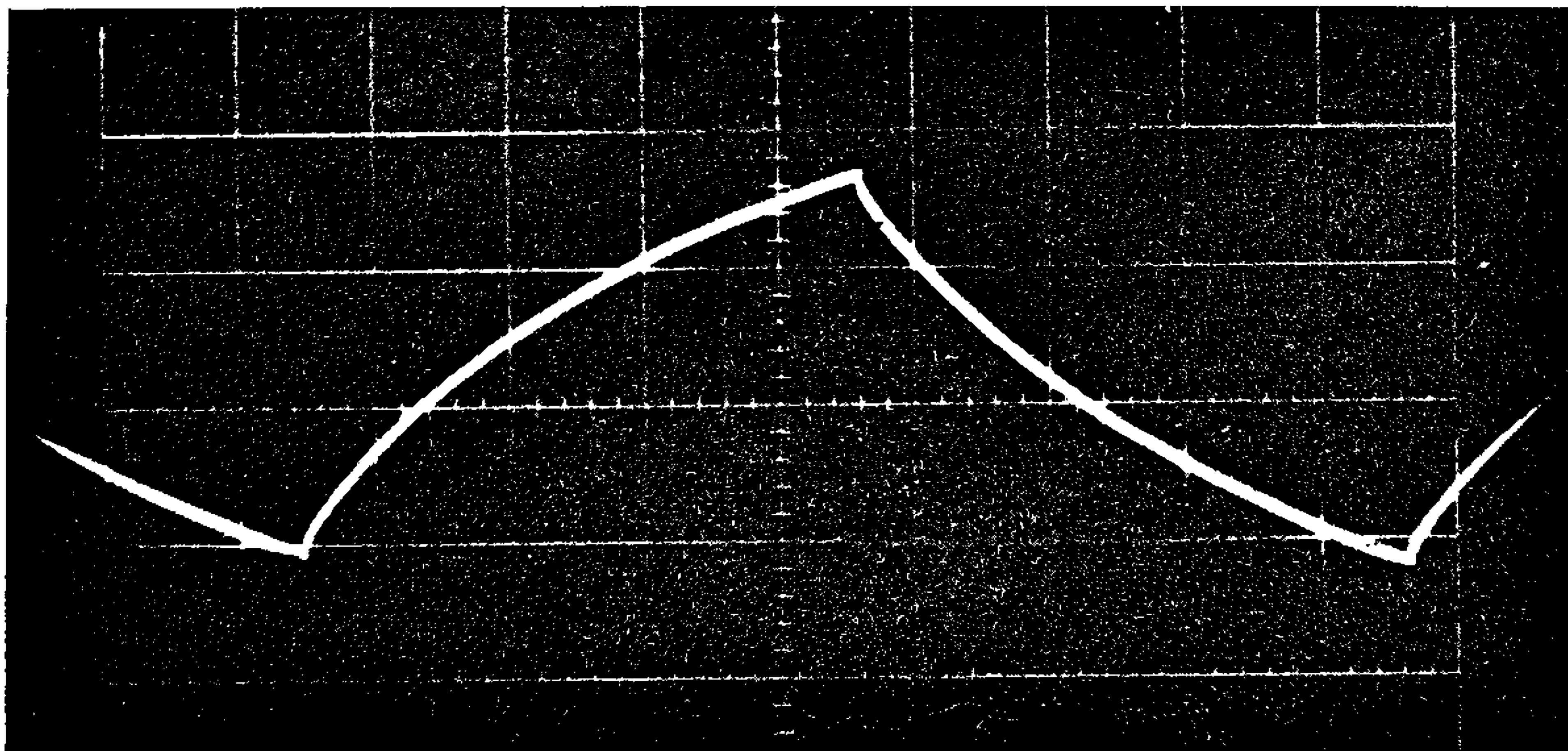
applicables les méthodes du courant alternatif nécessitant des capacités de comparaison. Par contre, les méthodes utilisant des impulsions [(1), (2), (3)] permettent de calculer la capacité à partir des courbes relevées à l'oscilloscope. Le calcul admet que la capacité reste constante pendant toute la durée de l'impulsion.

La capacité différentielle C_d de l'électrode est calculée à partir de la mesure d'une petite variation ΔV du potentiel de l'électrode et de la quantité d'électricité Δq nécessaire à la produire.

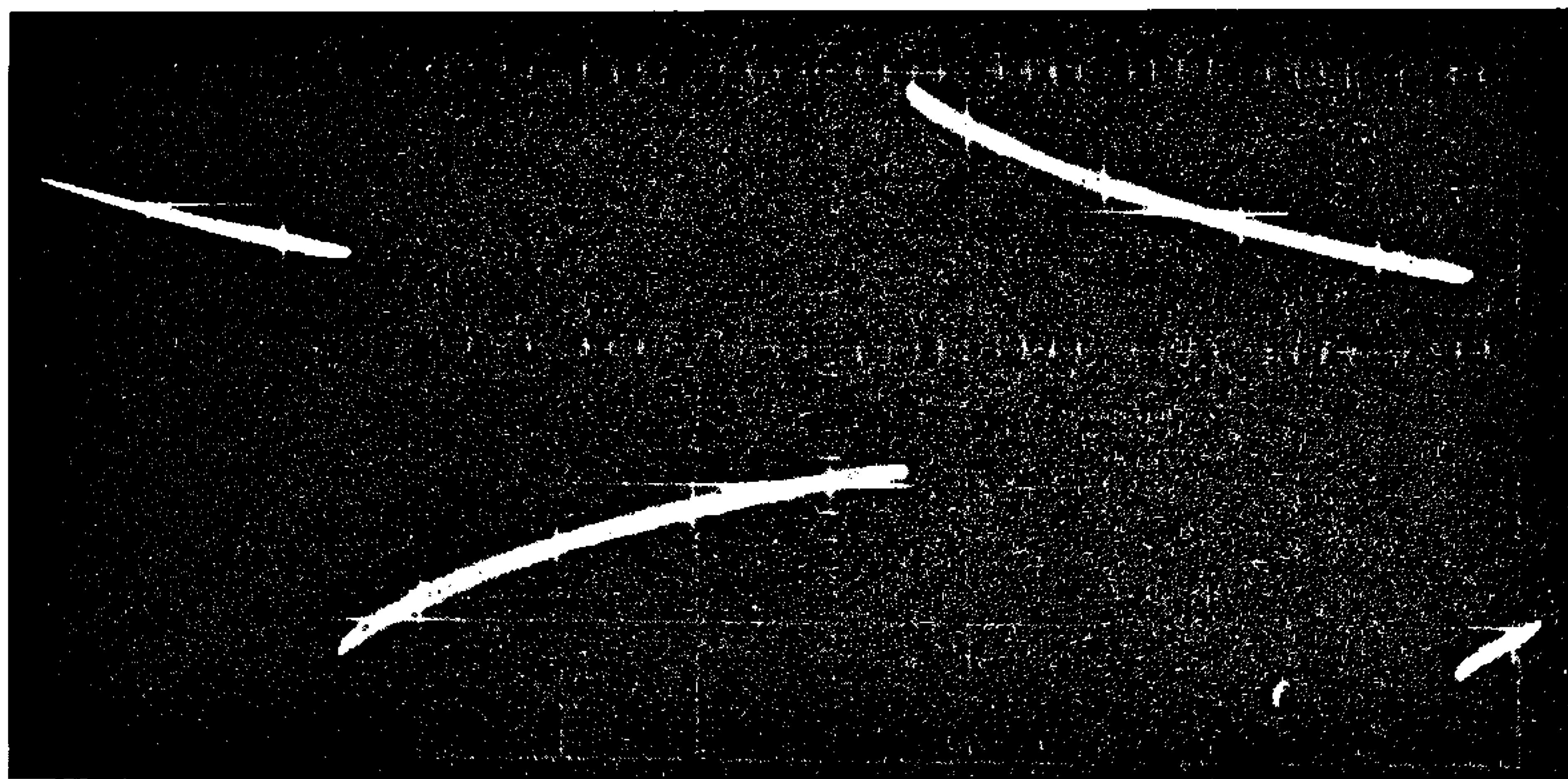
Pour améliorer la précision des mesures effectuées avec des solutions diluées, on place la cellule dans un pont de compensation de chute ohmique.

Le schéma électrique du circuit de mesure est représenté sur la figure 1. Un relais à temps de coupure très rapide commandé par un générateur

de signaux carré sert d'interrupteur d'alimentation d'un potentiomètre et permet à celui-ci de délivrer des impulsions tensiostatiques aux bornes du pont. La résistance R compense la chute ohmique de la cellule et des connexions, elle est assimilable à la chute ohmique due à l'électrolyte.



(*a*) Courbe $V_m(t)$;



(*b*) Courbe $v_R(t)$.
Abscisse : 1 s/cm.
Fig. 2.

La connaissance de la tension instantanée v_R aux bornes de la résistance R permet de connaître le courant qui la traverse, donc de calculer la charge.

Entre A et B on relève une tension V_m proportionnelle à la tension aux bornes de la cellule, déduction faite de la chute ohmique dans cette dernière, le coefficient de proportionnalité étant fonction des valeurs des résistances.

Sur la figure 2 sont représentées les courbes $V_m(t)$ et $v_R = R(dq/dt)$.

La surface comprise entre la droite correspondant au courant nul et la courbe $v_R(t)$ entre deux instants t_1 et t_2 donne la valeur de Δq par une planimétrie.

$$\Delta q = \frac{1}{R}\int_{t_1}^{t_2} v_R(t)\,dt.$$

La courbe $V_m(t)$ présente au début de la charge ou de la décharge une partie de durée τ proportionnelle à $t^{1/2}$. Cette portion de courbe n'étant pas la réponse normale d'une capacité est éliminée pour faire le calcul de la capacité différentielle de l'électrode. Dans ces conditions, les mesures ne sont possibles qu'avec des impulsions de durée T d'un ordre de grandeur supérieure à τ. Quand τ devient négligeable devant T, la courbe $V_m(t)$

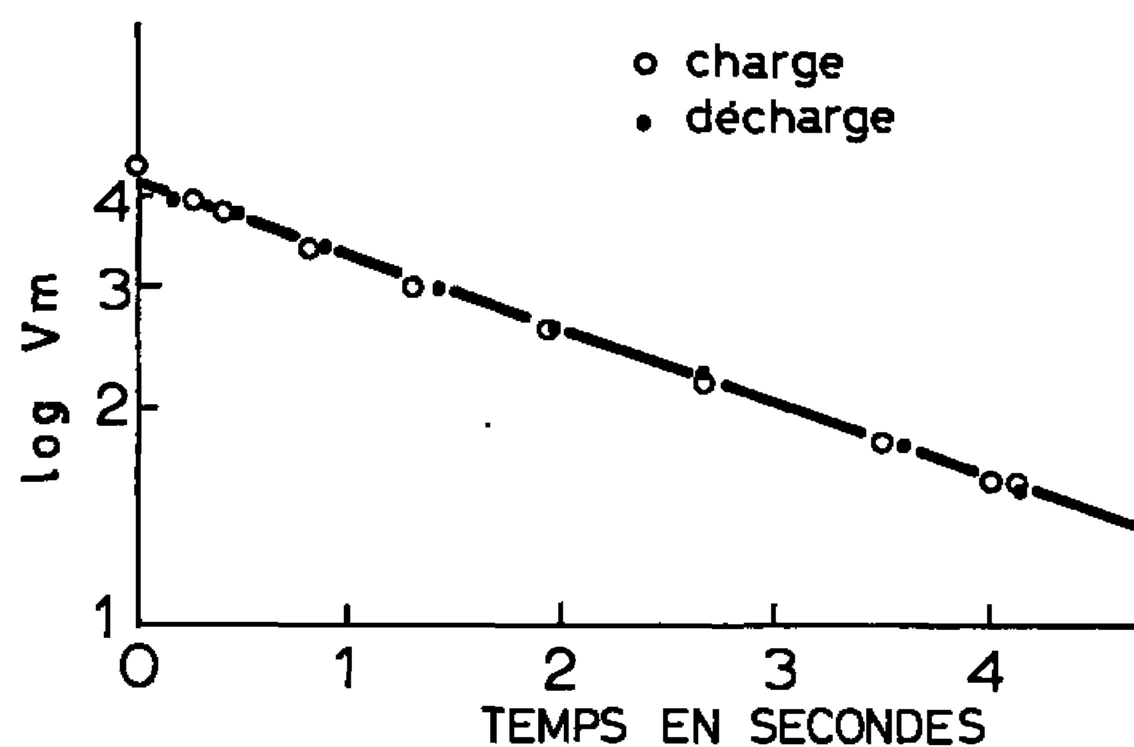


Fig. 3.

obtenues est de la forme $V = V_0(1 - e^{-kt})$ et $V = V_0 e^{-kt}$ représentative de la charge et de la décharge d'une capacité, comme nous le montre la figure 3.

L'électrode est constituée d'un fil de platine de 0,5 mm de diamètre et d'environ 5 mm de longueur. La surface géométrique utilisée pour le calcul de la capacité par unité de surface est calculée à partir des données mesurées à l'aide d'un projecteur de profil. Le dépôt de noir de platine est obtenu par électrolyse d'une solution aqueuse 5.10^{-2} M d'acide chloroplatinique cristallisé H_2PtCl_6, 6 H_2O et $2,7.10^{-4}$ M d'acétate de plomb, le dépôt étant fait potentiostatiquement. L'électrolyse terminée, l'électrode est rincée plusieurs fois dans l'eau tétradistillée.

L'électrode, préparée dans les conditions précédentes, est étudiée au contact d'une solution de chlorure de potassium 5.10^{-2} M. La cellule d'étude, le mode de préparation de l'eau, du sel et des solutions sont identiques à ceux décrits dans un travail antérieur ([5]). La contre-électrode est une grille de platine platiné.

La capacité est mesurée au potentiel d'équilibre de l'électrode au contact de la solution, l'atmosphère étant constituée d'azote U.

La fréquence des impulsions utilisées dans les mesures variant d'une électrode à l'autre, nous avons extrapolé les capacités mesurées à fréquence nulle pour comparer les électrodes entre elles. Soit C_0 la capacité extrapolée. La figure 4 représente la variation de C_0 en fonction de la quantité d'électricité q_d utilisée pour faire le dépôt.

La concentration du bain de platinage est maintenue constante pendant toute la durée de l'électrolyse. On peut déduire des courbes intensité-potentiel de l'acide chloroplatinique que le rendement de courant est pratiquement constant dans la zone de potentiel étudiée. La masse de

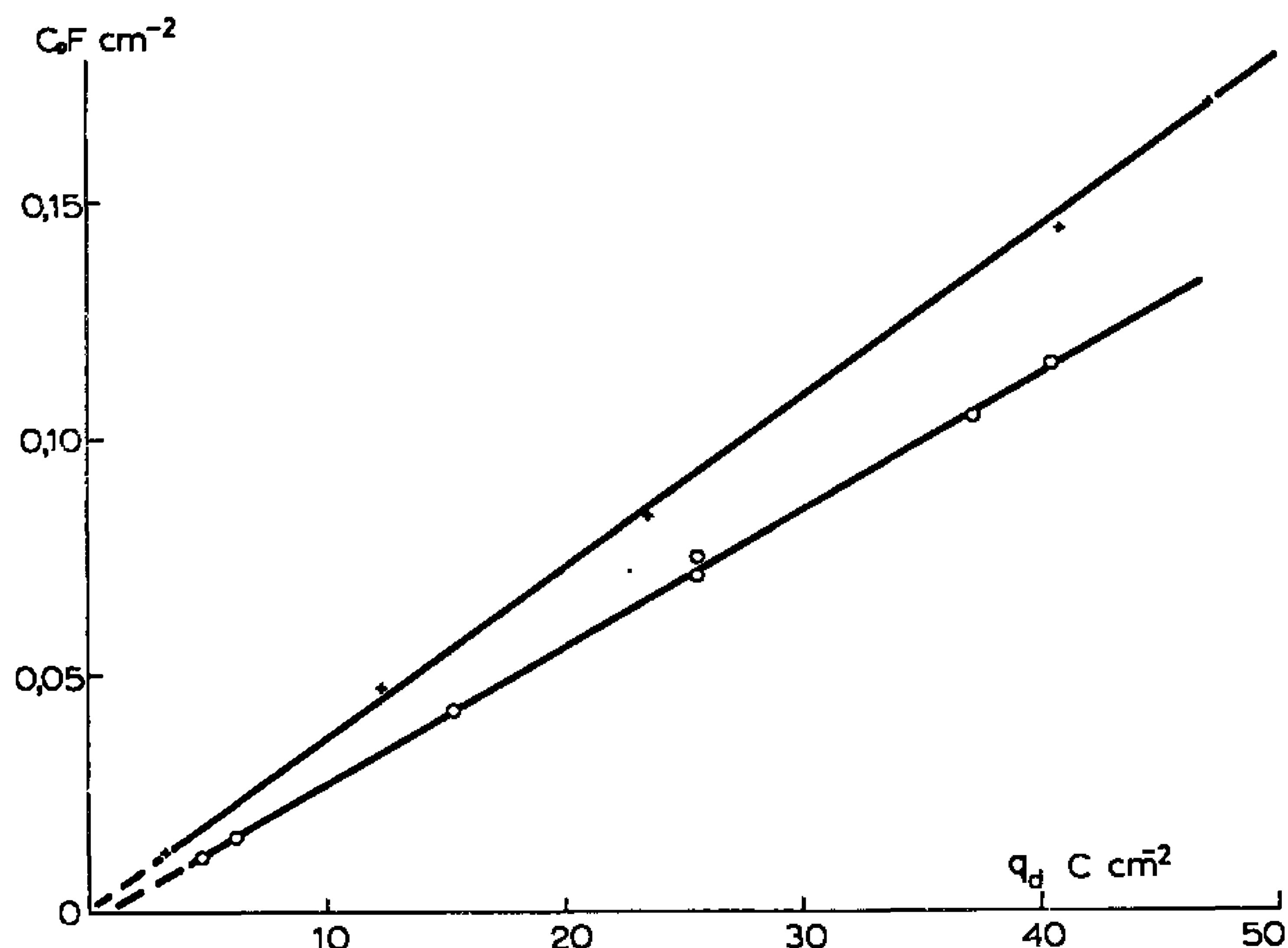


Fig. 4.

+ —25 mV (e. c. s.), ○ + 100 mV (e. c. s.)

platine déposée est proportionnelle à q_d. En admettant que la mesure de la capacité différentielle peut être considérée comme une mesure de la surface physique de l'électrode, celle-ci est proportionnelle à la masse de platine déposée.

La figure 4 met en évidence que le potentiel de préparation de l'électrode fixe le rapport entre la surface du dépôt et la masse de platine déposée. Le potentiel auquel le platinage est effectué détermine la dimension moyenne des grains et leur arrangement.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

(1) R. S. Brodd et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 704.
(2) J. J. Mc Mullen et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 341.
(3) M. Costa, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2973.
(4) T. Berzins et P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6448.
(5) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3889.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine*).

PHOTOCHIMIE. — *Attaque orientée des cristaux de bromure d'argent exposés à un faisceau d'électrons.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Mailliet** et M. **Jacques Pouradier**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Étude au microscope électronique de la décomposition de cristaux tabulaires de bromure d'argent exposés au faisceau d'électrons. La photolyse attaque localement les cristaux étudiés en créant des cavités généralement hexagonales, dont les bords sont parallèles aux directions ⟨211⟩ du cristal.

La photodécomposition de cristaux de bromure d'argent par un faisceau électronique a fait l'objet de nombreuses études. En 1937, J.-J. Trillat et R. Merigoux [1] ont montré par diffraction électronique que le bromure d'argent se transforme en argent sous l'action des électrons et que la cinétique de la transformation est liée au degré de cristallinité du sel photosensible.

Par ailleurs, diverses recherches ont révélé l'existence de sites particulièrement réactifs localisés en des emplacements préférentiels des cristaux d'halogénure d'argent. Ces sites préférentiels sont généralement liés aux axes cristallographiques et certains cristaux tabulaires terminés par des plans {111} possèdent des lignes de grande réactivité parallèles aux directions ⟨211⟩. Une liste non exhaustive des principales observations est donnée ci-après :

Nature du phénomène observé.	Références.
Examen statistique des germes de développement sur des cristaux de bromure d'argent................	J. Evans et J. W. Mitchell [2]
Développement chimique de bromoiodure d'argent par un révélateur partiellement oxydé...............	J. Fujisawa, E. Mizuki et K. Kubotera [3]
Développement physique de cristaux de bromure d'argent déformés avant irradiation par la lumière.....	S. Totani et Y. Nishina [4]
Croissance épitaxique de chlorure d'argent sur des microcristaux de bromure d'argent...................	C. R. Berry et D. C. Skillman [5]
Développement limité de l'image latente formée dans une émulsion de bromure d'argent sensibilisée par sulfuration..................................	G. C. Farnell, R. B. Flint et J. B. Chanter [6]
Germes de développement........................	F. H. Claes [7]

Au cours de la présente étude, nous avons constaté que la direction ⟨211⟩ peut constituer également une orientation préférentielle des figures d'attaque créées par la photolyse sous l'effet d'un bombardement électronique.

Les cristaux de bromure d'argent ont été préparés par la technique dite du « double jet ». On injecte simultanément des volumes égaux (100 cm^3) de solutions équimoléculaires (1 M) de bromure de potassium et de nitrate d'argent dans 500 cm^3 d'une solution de bromure de potas-

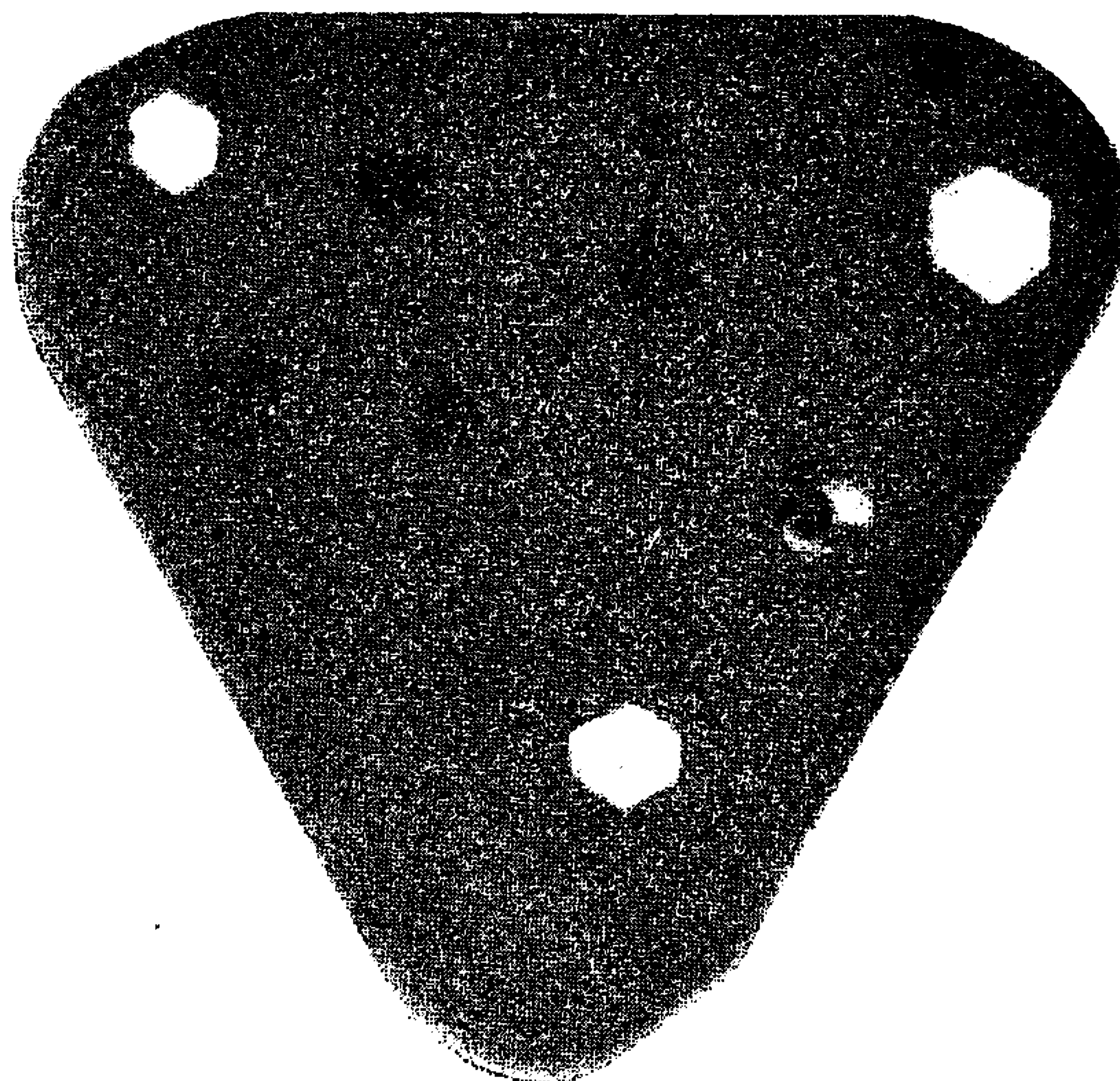


Fig. 1.

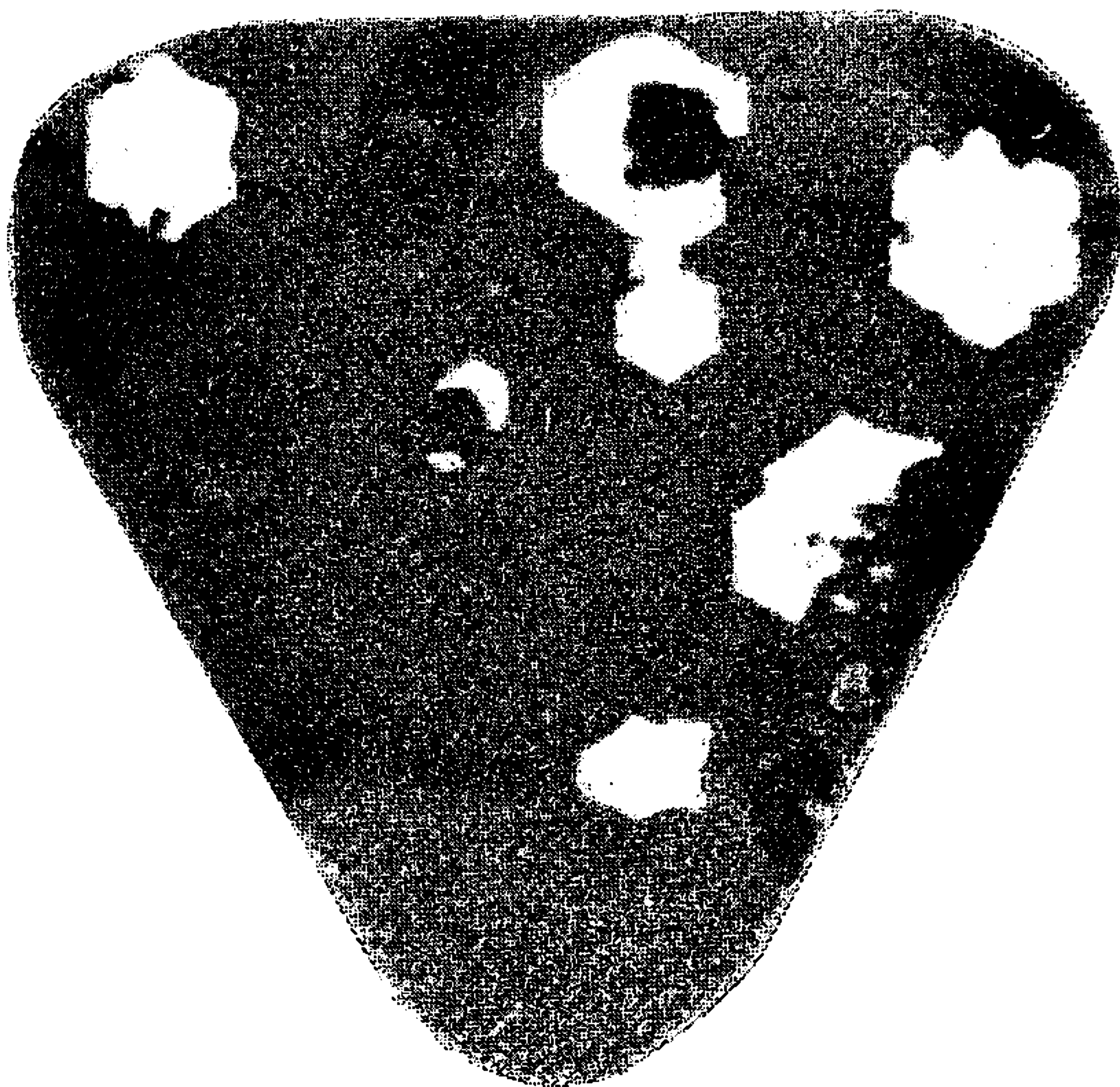


Fig. 2.

sium 1,16.10^{-3} M contenant 30 g d'une gélatine de peaux déminéralisée. La précipitation, qui suivant les essais dure 1 ou 10 mn, est effectuée à 40°C. La suspension est ensuite portée à 60°C et conservée à cette température pendant plusieurs heures en vue de maturation. Des échantillons sont prélevés à intervalles réguliers et examinés au microscope électro-



Fig. 3.

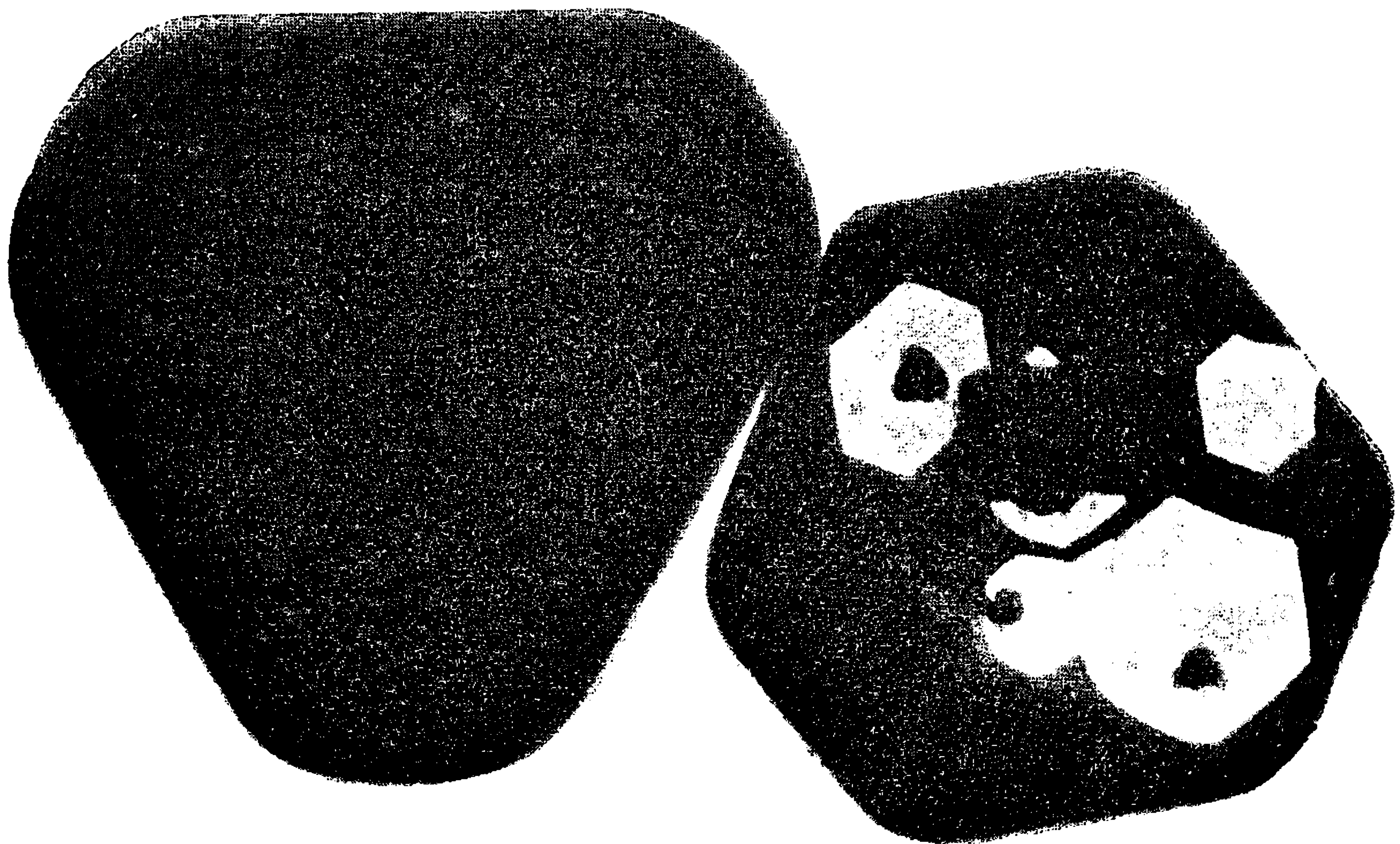


Fig. 4.

nique « Tesla BS 242 » sous une tension d'accélération de 60 kV. Les images sont enregistrées sur film « Eastman Kodak Positive 5305 ».

Les cristaux obtenus sont plats (environ 0,1 μ d'épaisseur) de forme triangulaire ou hexagonale. Leur taille moyenne augmente régulièrement au cours de la maturation mais les dimensions des plus grands atteignent

rapidement une valeur maximale de l'ordre de 2 à 6 μ^2. Les résultats rapportés ci-après correspondent à de tels cristaux.

Les trois premiers clichés, pris à 5 s d'intervalle, montrent les états successifs de la photolyse d'un cristal exposé au faisceau électronique. Ils mettent nettement en évidence les attaques localisées (taches blanches) qui présentent une forme géométrique bien définie, tout au moins aux premiers stades de leur formation. Les cavités ainsi créées sont généralement hexagonales, leurs bords étant parallèles aux directions $\langle 211 \rangle$ du cristal irradié.

Il est important de remarquer que cette orientation est intrinsèque au cristal et que les trous qui apparaissent lorsqu'une grande partie du cristal est attaquée conservent cette orientation.

Le cliché n° 4 est un exemple supplémentaire présenté pour montrer la généralité de la formation de telles cavités orientées.

On peut observer sur tous ces clichés des taches noires qui correspondent probablement à l'argent photolytique. Bien qu'elles soient moins nettes que les figures d'attaque, ces taches possèdent cependant dans certains cas une configuration assez bien définie dont les côtés sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ du cristal.

L'organisation des figures d'attaque et celle probable de l'argent photolytique montrent qu'il existe dans le réseau cristallin des directions prédominantes qui orientent la décomposition du cristal.

Nous tenons à signaler que des expériences de microcinématographie électronique ont été effectuées très récemment par J.-J. Trillat, Cl. Sella et F. Lecœuvre; le film obtenu par ces auteurs, qui sera prochainement publié, permet d'observer clairement l'aspect cinétique du phénomène de formation de trous que nous décrivons dans la présente Note.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) J.-J. TRILLAT et R. MERIGOUX, *Se. Ind. Photo.*, 2e série, 8, 1937, p. 72-74.

(2) J. EVANS et J. W. MITCHELL, *Report of the Conference on Defect in Crystalline Solids*, 1955, University Bristol, p. 409.

(3) S. FUJISAWA, E. MIZUKI et K. KUBOTERA, *Wissenschaftliche Photographie*, Internationale Konferenz Köln, 1956, p. 392-399.

(4) S. TOTANI et Y. NISHINA, *Scientific Photography*, H. Sauvenier Ed., Pergamon Press, 1962, p. 195-204.

(5) C. R. BERRY et D. C. SKILLMAN, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 2165-2169.

(6) G. C. FARNELL, R. B. FLINT et J. B. CHANTER, *J. Phot. Se.*, 13, 1965, p. 25-31.

(7) F. H. CLAES, *Phot. Korr.*, 101, 1965, p. 139-144.

(Centre de Recherches de la Société Kodak-Pathé,
24, avenue du Petit-Parc, Vincennes, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Alliages d'uranium peu chargés en vanadium : affinage du grain et propriétés mécaniques.* Note (*) de MM. **Robert Reisse**, **Claude Collot** et **Dominique François**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié des alliages binaires uranium-vanadium, peu chargés en vanadium, de teneurs comprises entre 0,10 et 0,25 % en poids, et nous avons retenu plus particulièrement l'alliage à 0,20 %, qui présente à l'état brut de coulée une structure à grains fins. Ses caractéristiques mécaniques ont été déterminées à la température ambiante.

Il est possible d'affiner le grain de l'uranium α en lui ajoutant de faibles quantités d'éléments favorables (teneurs inférieures à 0,50 % en poids), par exemple le chrome, le molybdène, le silicium, le vanadium ([1]). Souvent une combinaison de deux ou même trois de ces éléments est nécessaire si l'on veut obtenir à l'état brut de fonderie une structure à grains fins [([2]), ([3])].

Nous avons élaboré, à partir d'uranium de pureté nucléaire courante ([4]) et de vanadium en poudre (pureté : 99,9 %), des alliages binaires contenant 0,10, 0,15, 0,20 et 0,25 % en poids de vanadium. Les alliages de teneurs supérieures ou égales à 0,15 % présentent à l'état brut de coulée des structures à grains réguliers de dimension moyenne inférieure à 200 μ. Leur taille peut encore être réduite par un traitement thermique ultérieur, notamment un refroidissement continu depuis la phase β à différentes vitesses.

Nos essais ont porté plus particulièrement sur l'alliage à 0,20 % en poids de vanadium.

Les échantillons bruts de coulée obtenus par simple fusion sous vide au four à induction sont portés en phase β, maintenus à 720°C pendant 1 h et refroidis à des vitesses comprises entre 1 et 100°C/mn (vitesse mesurée à 660°C).

Après avoir tracé les courbes de début et fin de transformation β → α de l'alliage et examiné les différentes structures obtenues, nous avons déterminé ses propriétés mécaniques.

1. La dimension moyenne des grains décroît régulièrement lorsqu'on passe de 1 à 50°C/mn; elle atteint 70 μ pour cette dernière valeur, la taille maximale restant inférieure à 150 μ; pour des vitesses supérieures à 50°C/mn, on observe des structures aciculaires.

2. Nous avons étudié l'influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques de l'alliage à 25°C :

— Les éprouvettes de traction, de dimensions utiles (diamètre, 4 mm; longueur, 30 mm) ont subi avant les essais sur machine Amsler un recuit

de 3 h 30 mn à 600°C suivi de refroidissement lent au four. Nous avons fixé la vitesse de traction à 0,2 mm/mn.

Lorsque la vitesse de refroidissement varie de 4 à 50°C/mn, la charge de rupture croît de 88 à 94 kg/mm² (*fig.* 1).

L'allongement à la rupture apparaît constant et voisin de 20 % dans un important domaine de vitesses de refroidissement : de 4 à 50°C/mn.

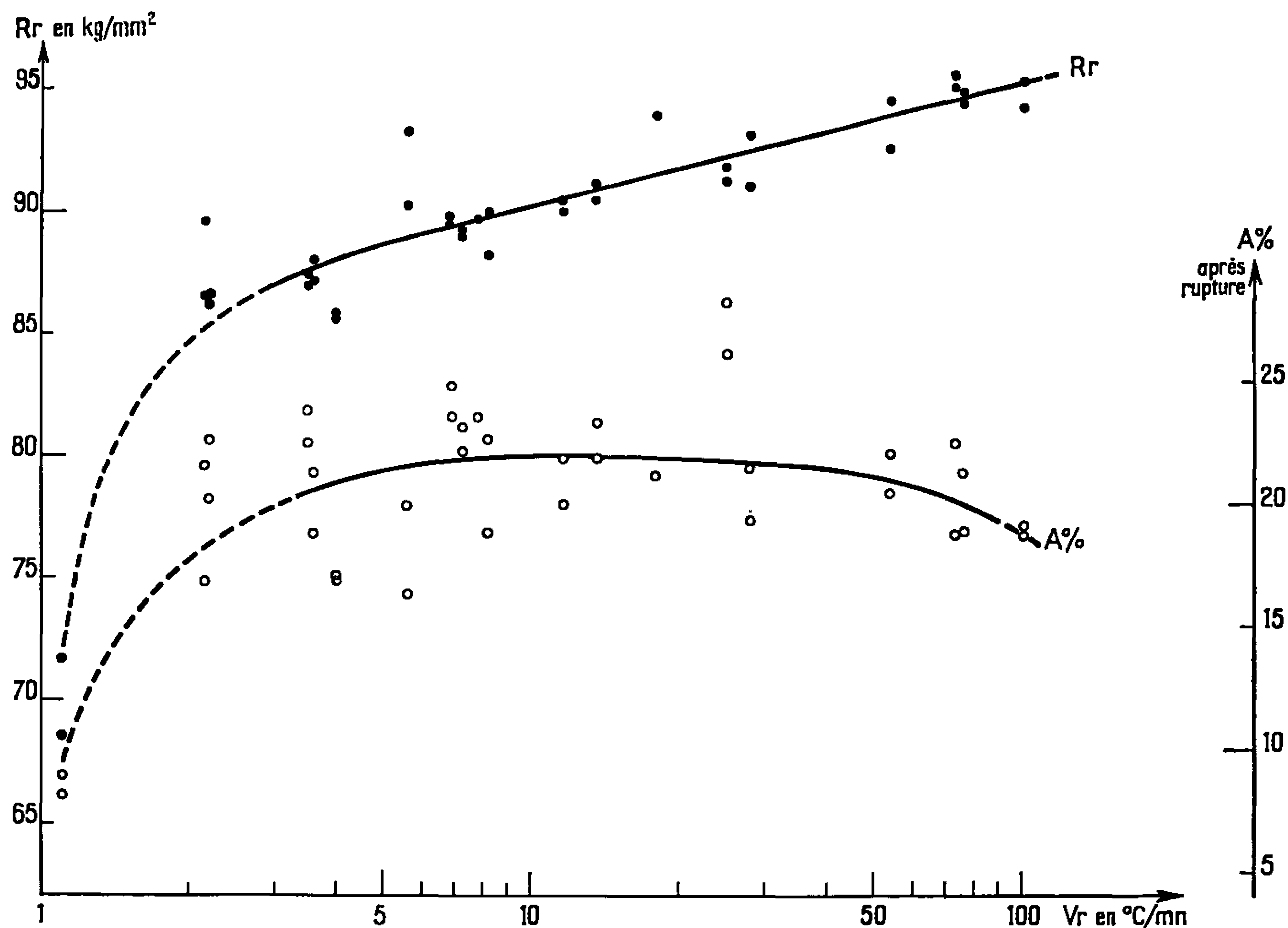


Fig. 1.

Uranium-vanadium 0,20 % en poids (C = 55.10⁻⁶).

Propriétés mécaniques
en fonction de la vitesse de refroidissement mesurée à 660°C.

(Traitement thermique : 1 h à 720°C;
refroidissement contrôlé et recuit de 3 h 30 mn à 600°C.)

Il faut noter une assez grande dispersion des résultats pour les structures perlitiques grossières correspondant aux vitesses les plus faibles (inférieures à 3°C/mn).

— Nous avons précisé l'influence des temps et températures de recuit en phase α sur les propriétés mécaniques de l'alliage refroidi à 4 et 30°C/mn.

Les éprouvettes de traction refroidies depuis la phase β ont été recuites à trois températures du domaine α (300, 450 et 600°C) pendant des temps compris entre 1 et 120 h.

La figure 2 schématise l'évolution des propriétés mécaniques :

Ainsi un recuit de 3 h 30 mn effectué à 450°C, ou mieux à 600°C, accroît les valeurs de la charge de rupture et surtout celles de l'allongement.

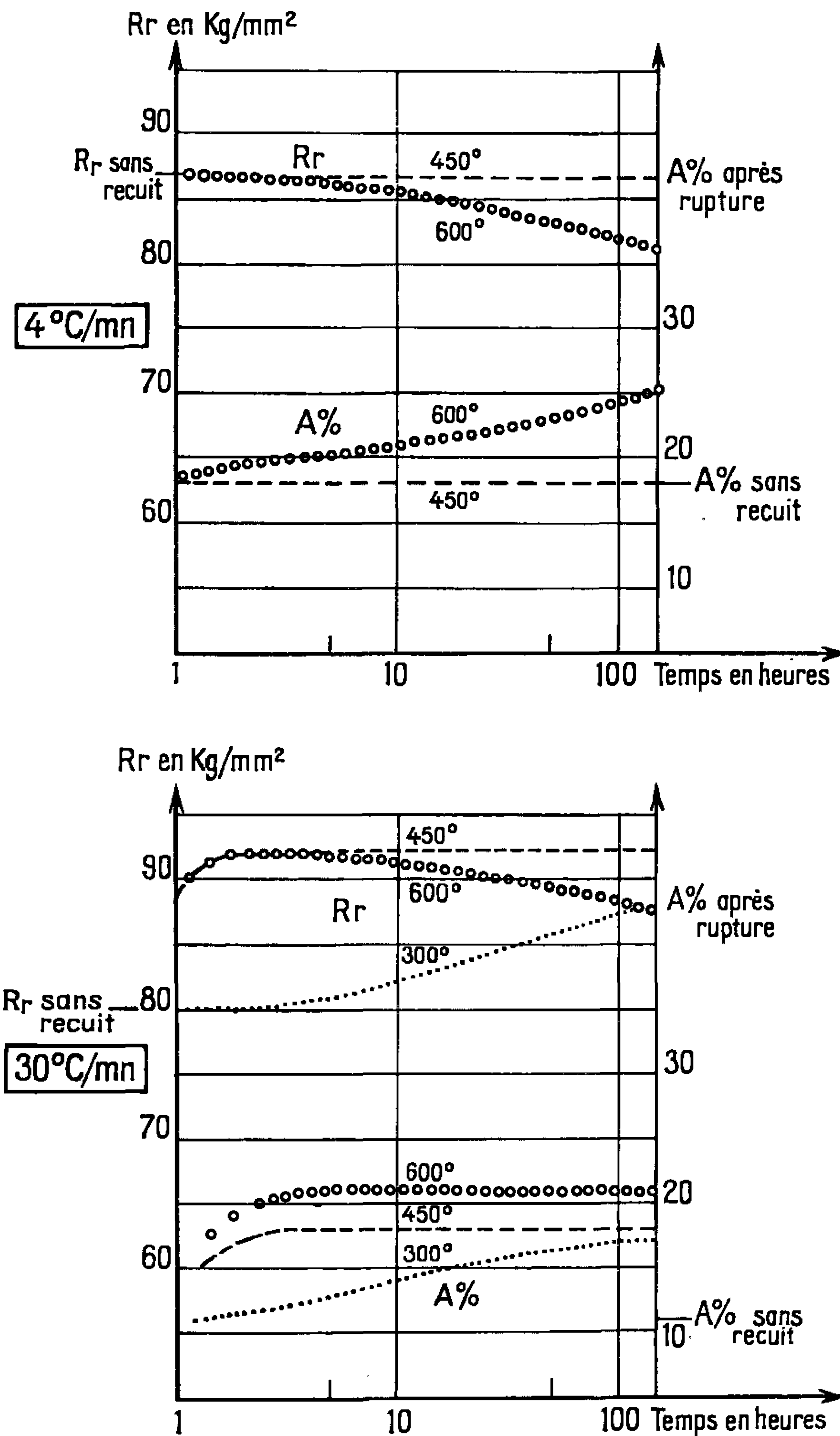


Fig. 2. — Uranium-vanadium 0,20 % en poids.
Influence d'un recuit en phase α sur les propriétés mécaniques.

Cette influence du recuit est d'autant plus marquée que la vitesse de refroidissement depuis le domaine β est plus grande.

Comme beaucoup d'alliages à faible limite de solubilité en phase solide, l'alliage d'uranium à 0,20 % en poids de vanadium est dans un état de sursaturation dont le degré dépend de la vitesse de refroidissement.

On pourrait expliquer l'évolution des propriétés mécaniques par le relâchement des contraintes internes dues au refroidissement et à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et aussi par une précipitation de seconde phase riche en vanadium.

Le vanadium paraît donc un élément d'addition intéressant puisqu'il permet d'affiner à lui seul la structure de l'uranium α par refroidissement continu à des vitesses réalisables dans des fours sous vide. Il lui confère, en outre, de très bonnes propriétés mécaniques, en particulier un allongement à la rupture de 20 % à la température ambiante.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) Mme J. Lehmann et H. Aubert, *Revue de Métallurgie*, 55, n° 12, 1958, p. 1188.

(2) Mme J. Laniesse et H. Aubert, *Alliages d'uranium à faible teneur pour éléments combustibles*, Rapport C. E. A.-2584, 1964.

(3) M. Colombie et M. Foure, *Mém. scient. Rev. de Métallurgie*, 63, n° 3, 1966.

(4) Les teneurs en poids des principales impuretés sont : Fe $\leq 60.10^{-6}$, Al $\leq 60.10^{-6}$, Cu $\leq 50.10^{-6}$, Ni $\leq 50.10^{-6}$, Si $\leq 70.10^{-6}$, C $\leq 150.10^{-6}$.

(*Commissariat à l'Énergie atomique*,
B. P. n° 511, *Paris*, 15e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la synthèse de polyoxyphénylènes ortho-mono-méthylés.* Note (*) de Mme **Françoise Laborie-Gardaix**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse des polyoxyphénylènes monométhylés a été effectuée à partir de l'orthocrésol. Les polyoxyphénylènes obtenus par réaction de couplage oxydant possèdent également un certain nombre de motifs carboxylés résultant d'une oxydation du groupement méthylique latéral. Étude de propriétés.

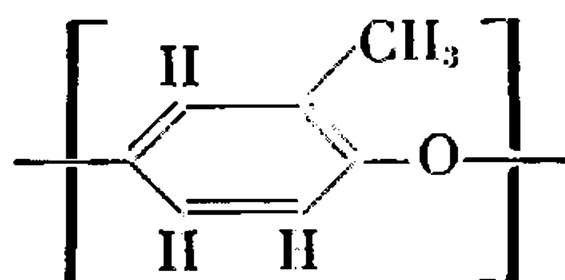
La réaction de couplage oxydant décrite par Hay et coll. [1] a été utilisée dans des conditions opératoires légèrement différentes pour accéder au polyoxyphénylène dérivant de l'*o*-méthylphénol. En tenant compte, d'autre part, des résultats publiés par Endres et coll. [2], nous avons, dans tous les cas pris le rapport N/Cu du nombre de molécules de pyridine au nombre de molécules de chlorure cuivreux au moins égal à 100.

Qualitativement, la réaction de synthèse d'un polyoxyphénylène ortho-méthylé semble presque aussi facile que dans le cas décrit par Hay et coll. [1] pour la synthèse de polyoxyphénylènes 2.6-diméthylés. La réaction peut en effet, être conduite à température ordinaire, et provoquer, même en une vingtaine de minutes, un échauffement d'environ 30°C. Le polyoxyphénylène peut alors être reprécipité de la solution réactionnelle par addition de méthanol chlorhydrique. Le produit, purifié par mises en solutions et reprécipitations successives, est obtenu avec un rendement de 82 %. C'est une poudre orangé, triboélectrique, très soluble dans le benzène, le tétrahydrofuranne, le dioxanne, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, insoluble dans les alcools, l'hexane et le pentane, l'acétone et l'eau. Les mesures de masse moléculaire faites sur divers échantillons par distillation isopiestique dans le benzène, donnent des valeurs comprises entre 8 000 et 15 000, ce qui correspond à des degrés de polymérisation compris entre 80 et 160.

L'analyse élémentaire des produits obtenus :

C..............................	77,68 %
H..............................	5,41
O..............................	16,39

indique un défaut de carbone par rapport à la valeur : 79,24 calculée pour le motif :



Étant donné que le phénol utilisé ici possède un atome non substitué en position ortho, nous avons pensé que le polymère obtenu pouvait être ramifié : en effet, l'attaque du radical aryloxy sur le noyau peut aussi bien se faire en ortho qu'en para. Les ramifications ne peuvent pas être franchement mises en évidence, car la différence entre la trisubstitution 1.2.4 et la tétrasubstitution 1.2.3.5 n'est pas visible sur le spectre infrarouge.

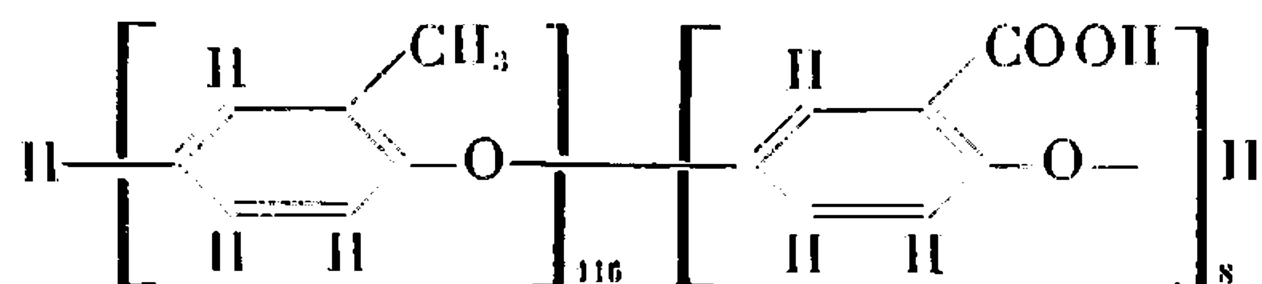
Néanmoins, on note la présence de deux bandes d'absorption : une faible à 725 cm^{-1} et une autre à 775 cm^{-1} qui pourraient être celles d'un noyau aromatique porteur de 3 atomes d'hydrogène libres adjacents. Ces noyaux n'existent évidemment qu'en bout de chaîne ou sur les ramifications.

La comparaison du spectre d'absorption infrarouge du polyoxyphénylène diméthylé avec celui du polyoxyphénylène monométhylé montre qu'ils sont identiques sauf dans la zone comprise entre 1650 et 1750 cm^{-1}. En effet, le spectre du dérivé monométhylé présente deux bandes d'absorption à 1640 et 1725 cm^{-1} qui correspondent à l'absorption du groupement carbonyle. La présence de ce groupement ne peut résulter de la présence de quinones qui ont été éliminées au cours de la purification par mises en solution et reprécipitations successives.

Il est possible d'émettre l'hypothèse que, dans ce milieu réactionnel fortement oxydant, certains groupements méthyliques peuvent être transformés en groupements carboxyliques; ceci se produisant vraisemblablement après engagement de la fonction phénolique dans la liaison éther.

Nous avons tenté de doser ces fonctions carboxyliques, éventuellement présentes sur le polyoxyphénylène. Il nous a été possible de mettre en évidence plusieurs fonctions acide carboxylique. Les diverses mesures d'indice d'acide fournissent des valeurs comprises entre 30 et 40. Des fonctions acides sont donc effectivement fixées sur la chaîne macromoléculaire, les diverses purifications ayant éliminé les petites molécules.

Compte tenu des divers résultats, il est possible de proposer pour le polymère une formule topochimique du type :



correspondant aux valeurs calculées :

C..........	77,67 %	O..............	16,87 %
H..........	5,45	IA..............	36

Masse moléculaire : 12 326

alors que nous avons trouvé expérimentalement :

C..........	77,68 %	O..........	16,39 %
H..........	5,41	IA..........	30 < IA < 40

Masse moléculaire 8 000-15 000

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres et J. W. Eustance, *J. Amer. chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6335.

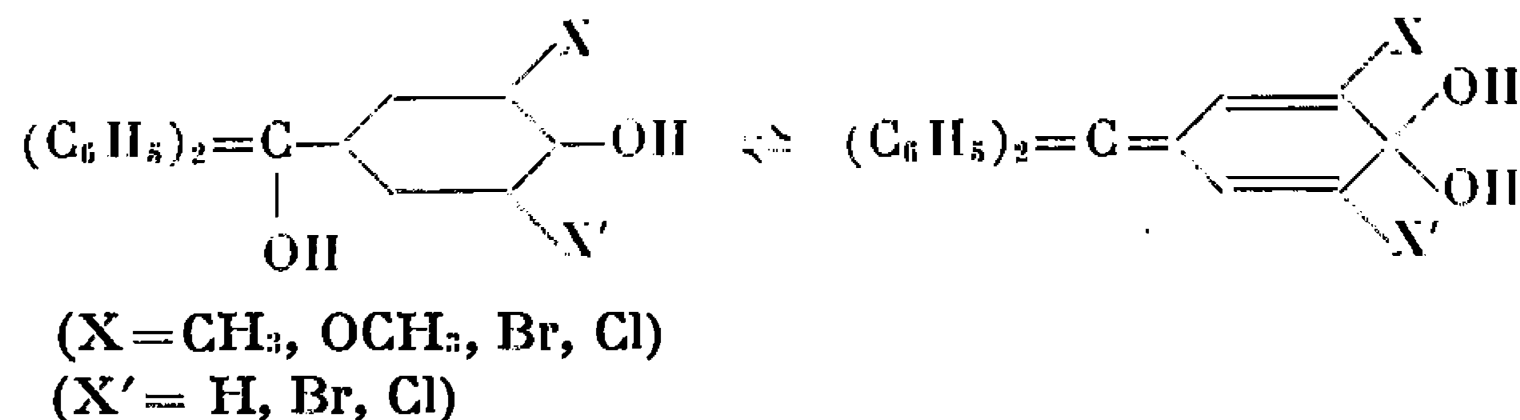
(2) G. F. Endres, A. S. Hay et J. W. Eustance, *J. Org. chem.*, 28, 1962, p. 1300.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Ébauche stéréochimique aux rayons X de la forme tautomère rouge cristalline du 3.5-dibromo-p-hydroxy-triphénylméthane carbinol.* Note (*) de Mlle CÉCILE STORA, présentée par M. Paul Pascal.

Les para-hydroxy-carbinols substitués en ortho par rapport à l'oxhydrile, cristallisent sous deux formes, dites « tautomères », l'une incolore et l'autre colorée, la première se transformant en la seconde sous l'action de la chaleur, la lumière, etc. (1). La forme colorée possède un point de fusion inférieur à celui de la forme incolore et perd plus facilement qu'elle par chauffage, une molécule d'eau pour donner la fuschone.

M. Gomberg et N. E. Van Stone (1), attribuèrent la structure « benzénoïde » à la forme incolore et la structure « quinonoïde » à la forme colorée, selon le schéma :



($X = CH_3$, OCH_3, Br, Cl)
($X' =$ H, Br, Cl)

en précisant bien (p. 1580) que, dans la structure quinonoïde, les deux groupes OH sont liés à un seul et même atome de carbone et que (p. 1583), cette structure quinonoïde est analogue à celle des halogénures de triaryle colorés et à celle de la fuschone colorée correspondante.

Dans le cas du 3.5-dibromo-*p*-hydroxy-triphénylméthane carbinol la forme colorée cristallisant très bien et demeurant stable à l'encontre de la forme incolore, pouvait permettre d'éprouver les hypothèses structurales de Gomberg la concernant, au moyen des rayons X.

Une étude préliminaire des cristaux de la forme colorée (2), avait fourni les caractéristiques radiocristallographiques de leur maille monoclinique, avec : $a = 8{,}635$ Å $\pm$ 0,02, $b = 22{,}14$ Å $\pm$ 0,07 et $c = 17{,}89$ Å $\pm$ 0,08, $\beta = 101°$, et comme groupe spatial, C 2/*c*.

L'analyse tridimensionnelle de Patterson [I. B. M. 704, programme Shoemaker (3)], a immédiatement indiqué les coordonnées des deux atomes de brome, quoique avec une légère ambiguïté du fait que l'un d'eux se trouve en position presque spéciale (y voisin de 0,250). Ces coordonnées, ainsi que les facteurs de mise à l'échelle des strates successives autour de a, furent affinés par les moindres carrés [programme de Busing et Lévy (4)]. Ils servirent alors au calcul par séries de Fourier, de la densité électronique tridimensionnelle en utilisant la méthode de l'atome lourd (introduction des seuls atomes de brome dans le calcul des facteurs de structure). On vit ainsi émerger autour des atomes de brome, 21 sommets très nets, dont deux possédaient une densité relative (420 et 580) supé-

rieure à celle des 19 autres comprise entre 250 et 350. Les deux densités les plus élevées furent attribuées aux deux atomes d'oxygène et les 19 autres aux atomes de carbone selon la formule brute établie chimiquement. La stéréochimie grossière à laquelle on aboutissait permettait de tirer immédiatement des conclusions chimiques essentielles, toutefois trois cycles d'affinement furent d'abord effectués conduisant au facteur d'accord R = 0,283.

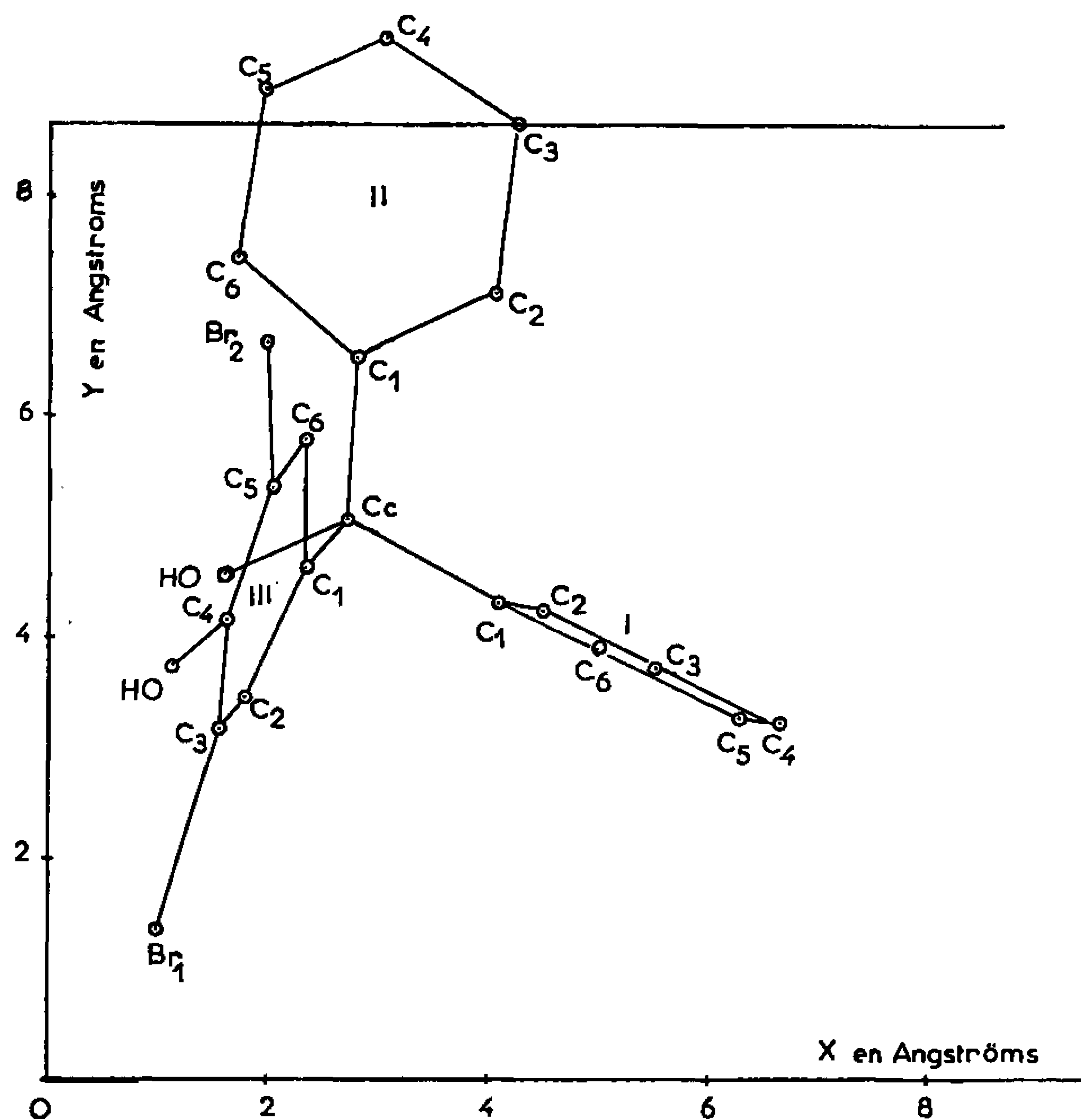


Fig. *a*.

Les figures *a* et *b* représentent les projections à ce stade de l'affinement, de tous les atomes sur les faces *xy*O et O*yz* de la maille cristalline. Il y est nettement visible, sans calcul d'angles et de longueurs de liaison :

(i) que la molécule dans l'état cristallin correspond bien à un carbinol, avec un oxhydrile OH sur le carbone central triphénylméthanique et un deuxième oxhydrile OH en para sur le phényle portant les deux atomes de brome, *ce qui infirme les conclusions de Gomberg*;

(ii) que le carbone central triphénylméthanique Cc est du type diamant et non du type graphite comme l'analogie avec les halogénures de triaryle pouvant le laisser espérer, l'atome Cc se trouvant très en dehors du plan des atomes O, C_1^{I}, et C_1^{III};

(iii) que les phényles sont en ailettes autour de la liaison carbinol Cc—OH, chaque phényle étant presque parallèle à chacune des faces de la maille;

(iv) que c'est encore la forte attraction entre eux de deux brome de deux molécules voisines qui, comme dans le triphénylméthane bromé ([5]), conditionne la construction de l'édifice cristallin, car les distances de l'atome de brome Br_1 à son symétrique par rapport au centre de symétrie à $z = 1/2$, est de 3,6 Å, valeur inférieure à celle (3,9 Å) de la liaison de Van der Waals des atomes de brome.

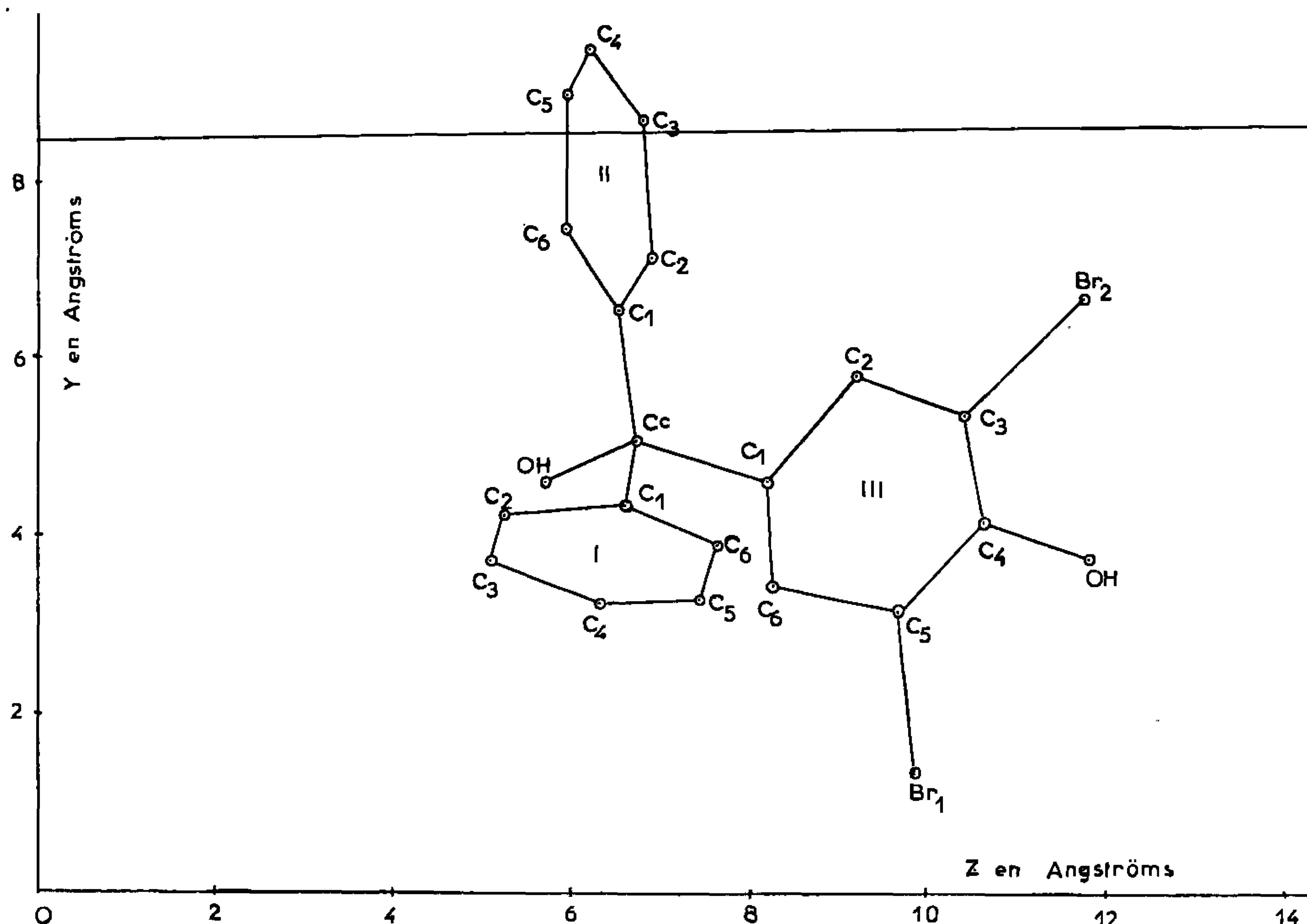


Fig. *b*.

Le tableau suivant indique les coordonnées actuelles en fraction des paramètres de la maille de tous les atomes.

Atomes.	Phényle I. *x*.	*y*.	*z*.	Phényle II. *x*.	*y*.	*z*.	Phényle III. *x*.	*y*.	*z*.
C_1......	0,18	0,50	0,37	0,13	0,76	0,37	0,10	0,54	0,46
C_2......	0,20	0,49	0,30	0,18	0,82	0,39	0,08	0,40	0,46
C_3......	0,25	0,43	0,29	0,19	0	0,38	0,07	0,36	0,54
C_4......	0,30	0,38	0,35	0,14	0,09	0,35	0,07	0,48	0,59
C_5......	0,28	0,38	0,43	0,08	0,86	0,35	0,09	0,62	0,58
C_6......	0,22	0,45	0,43	0,08	0,86	0,33	0,10	0,67	0,51
Br_1.....							0,044	0,158	0,549
Br_2.....							0,089	0,770	0,660
O......							0,05	0,43	0,66
Cc......	0,12	0,59	0,38						
O......	0,07	0,53	0,32						

A la suite de l'affinement tridimensionnel en cours actuellement, les distances interatomiques et les angles de valence, ainsi que leur précision seront calculés à l'ordinateur « I. B. M. 704 ».

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) M. GOMBERG et N. E. VAN STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, p. 1577.
(2) C. STORA et G. VON ELLER, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 766.
(3) W. G. SLY et D. P. SHOEMAKER, Mass. Inst. Techn., 1er juillet 1960.
(4) W. R. BUSING et H. A. LEVY, C. F. Memo, 59-4-37, Oak-Ridge National Laboratory.
(5) C. STORA et N. POYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 841.

(*Laboratoire de Cristallochimie, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation, et la structure cristalline du bifluorure d'argent.* Note (*) de Mme **Pierrette Charpin**, MM. **Albert-José Dianoux**, **Hubert Marquet-Ellis** et **Nguyen-Nghi** transmise par M. Francis Perrin.

A 100°C, ClF_3 gazeux transforme totalement AgF en AgF_2. La structure orthorhombique de AgF_2 semble résulter d'une déformation de la structure de la fluorine.

A la suite de l'étude de la réaction de l'hexafluorure d'uranium UF_6 avec le monofluorure d'argent, étude qui fera l'objet d'une prochaine Note, nous avons été amenés à préparer le bifluorure d'argent AgF_2, afin d'étudier ses propriétés physiques et chimiques.

Préparation. — L'appareillage utilisé est en monel. Pour éviter cependant toute contamination par des impuretés métalliques, le monofluorure d'argent AgF de départ est placé dans un récipient en polytrifluoromonochloroéthylène (Kel-F). Il est ensuite traité avec l'acide fluorhydrique gazeux (p_{HF} = 200 mm de mercure) à 80°C, pendant une centaine d'heures, pour éliminer l'oxyde Ag_2O qu'il contient.

La première méthode utilisée pour préparer AgF_2 est celle préconisée par O. Ruff et M. Giese (1) : AgF est soumis à l'action du fluor (p_{F_2} = 250 mm de mercure) à 160°C, pendant 120 h (produit 1), puis à 200°C pendant 100 h (produit 2).

Le tableau I donne les résultats des diagrammes de diffraction X et des analyses chimiques effectuées sur ces produits : 200 mg de solide

Tableau I.

Produits.	Conditions de préparation.	Teneurs pondérales. Ag %.	F %.	Diagrammes Debye-Scherrer.
AgF....	Teneurs théoriques	85,03	14,97	–
	Produit commercial	84,3	13,6	AgF + Ag_2O (faible)
1......	AgF + F_2; p_{F_2} = 250 mmHg; t = 160°C; 120 h	82,8	17,2	AgF + raies faibles attribuées à AgF_2
2......	AgF + F_2; p_{F_2} = 250 mmHg; t = 200°C; 100 h	–	–	AgF + raies attribuées à AgF_2 (plus intenses que pour 1)
3......	AgF + ClF_3; p_{ClF_3} = 250 mmHg; t = 100°C; 24 h	72,6	27,0	Uniquement raies attribuées à AgF_2
AgF_2...	Teneurs théoriques	73,95	26,05	–

sont dissous dans 50 ml d'acide nitrique N; l'argent est dosé par gravimétrie sous forme de AgCl, puis le fluor dans le filtrat; également par gravimétrie sous forme de PbClF. L'examen du tableau montre que, dans ces conditions de préparation, nous n'avons obtenu qu'une fluoration incomplète de AgF.

La méthode que nous proposons consiste à substituer au fluor, le trifluorure de chlore ClF_3, qui, pour une température inférieure (100°C) et une durée de réaction moindre (24 h), permet de transformer totalement AgF en AgF_2, sans fixation de chlore (produit 3). AgF_2 ainsi obtenu est de couleur brun très foncé.

Structure cristalline. — Le diagramme Debye-Scherrer de AgF_2 s'indexe dans une maille orthorhombique dont les paramètres sont les suivants : $a = 5{,}813 \pm 0{,}005$ Å, $b = 5{,}529 \pm 0{,}005$ Å, $c = 5{,}073 \pm 0{,}005$ Å, maille différente de celle signalée par O. Ruff et M. Giese (*loc. cit.*).

Le tableau II donne, pour les premières réflexions, la liste des distances réticulaires observées et calculées.

Tableau II.

n°	Intensité.	h, k, l.	d(Å) observées.	d(Å) calculées.
1	FF (*)	1 1 1	3,138	3,144
2	m	2 0 0	2,903	2,906
3	m	0 2 0	2,759	2,763
4	m	0 0 2	2,532	2,536
5	mF	2 2 0	2,002	2,003
6	mF	2 0 2	1,911	1,911
7	mF	0 2 2	1,869	1,869
8	F	3 1 1	1,720	1,720
9	F	1 3 1	1,660	1,660
10	F	2 2 2	1,574	1,572
11	F	1 3 3	1,558	1,558
12	f	4 0 0	1,454	1,453
13	mf	0 4 0	1,383	1,382
14	m large	3 3 1 / 4 2 0	1,291	1,291 / 1,286
15	m large	0 0 4 / 4 0 2	1,263	1,268 / 1,261
16	m large	2 4 0 / 3 1 3	1,244	1,248 / 1,242
17	m	1 3 3	1,218	1,218

(*) F, forte; *m*, moyenne; f, faible.

Les extinctions caractéristiques d'une structure à faces centrées indiquent que les atomes d'argent, dont la contribution domine les intensités, occupent des positions équivalentes à celles du calcium dans la structure de la fluorine.

La densité calculée pour 4 molécules par maille est de 5,90 g/cm³.

Des études de diffraction de neutrons actuellement en cours devraient permettre de préciser le groupe de symétrie et les positions des atomes de fluor.

Les propriétés magnétiques de AgF_2 feront l'objet d'une prochaine Note.

Les analyses chimiques ont été effectuées avec la collaboration de M. R. Pradier.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(¹) O. Ruff et M. Giese, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 219, 1934, p. 143-148.

(*Département de Physicochimie, Centre d'Études nucléaires de Saclay, B. P. nº 2, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. Dérivés extracycliques de la cycloheptathioimine. La cycloheptathioacétylimine* $S_7N—COCH_3$. Note (*) de M. **Henri Garcia**, présentée par M. Paul Pascal.

L'hydrogène mobile de la cycloheptathioimine S_7NH est facilement remplaçable par des radicaux organiques très variés; le dérivé $S_7N—COCH_3$ en particulier, a été préparé par réaction entre le S_7NH et le chlorure d'acétyle; $ClCOCH_3$, au sein du tétrachlorure de carbone sec et en présence de carbonate de potassium anhydre. Il se présente sous forme de cristaux lamellaires relevant du système orthorhombique; ils fondent à 102,5°C. Les paramètres de la maille élémentaire cristalline sont :

$$a = 8,83 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 14,56 \pm 0,05 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 7,64 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

Ils appartiennent au groupe de symétrie n° 19, $P2_12_12_1$ (D_2^4) et la maille contient 4 molécules. Le volume du site cristallin nécessaire pour loger un radical acétyl $CH_3—CO—$ est de 71,2 Å^3.

Les réactions de substitution des hétérocycles minéraux sont donc analogues à celles qui sont coutumières dans les cycles carbonés de la chimie organique.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit une méthode de préparation de la cycloheptathioimine S_7NH, qui permet d'obtenir cet hétérocycle minéral avec un bon rendement. En partant de quantités importantes de ce composé, nous avons pu réaliser la synthèse de quelques-uns de ses dérivés extracycliques à l'état de pureté.

En particulier, l'acétylation du noyau S_7N se fait de façon satisfaisante au sein du tétrachlorure de carbone et en présence de carbonate de potassium, à condition que les réactifs utilisés soient parfaitement anhydres; dans le cas contraire, les rendements diminuent sensiblement et l'on trouve, après réaction des quantités notables de soufre élémentaire provenant de l'hydrolyse de la cycloheptathioimine mise en réaction.

L'acétylation d'autres cycles de la série thiazyle a déjà été tentée avec succès par M. H. M. Arnold [2] par une méthode analogue. D'autres techniques diffèrent par l'utilisation de la pyridine [3]; mais les rendements sont alors mauvais et les composés obtenus difficiles à purifier et à séparer de cette base.

On exprime la réaction d'acétylation



$$S_7NH + ClCOCH_3 \rightleftharpoons HCl + S_7N—COCH_3$$

Le rôle du carbonate de potassium consiste à neutraliser l'acide HCl produit dans la réaction, qui se déplace ainsi continuellement de gauche à droite.

En faisant réagir 0,1 M de S_7NH pur sur 0,3 M de chlorure d'acétyle et 0,2 M de carbonate de potassium anhydre dans le tétrachlorure de carbone à 40°C pendant 20 h, le rendement est d'environ 63 %.

Par cristallisation lente dans le benzène, on obtient des cristaux bien formés en lamelles orthorhombiques incolores (*fig.* 2); les deux extrémités de l'axe de symétrie sont de signe cristallographique opposé, ce qui classe

ces cristaux parmi les composés pouvant posséder des propriétés pyro ou piézoélectriques. Les cristaux se colorent fortement à 90°C et fondent à 102,5°C.

Analyse : $S_7N-COCH_3$, calculé %, S 79,74; N 5,00; C 8,54; H 1,07; trouvé %, S 80,02; N 5,24; C 8,72; H 0,92.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — On a étudié des monocristaux par diffraction aux rayons X monochromatiques produits par une anticathode de cuivre, filtrés par une feuille de nickel (K_α, $\lambda = 1,540$ Å) en

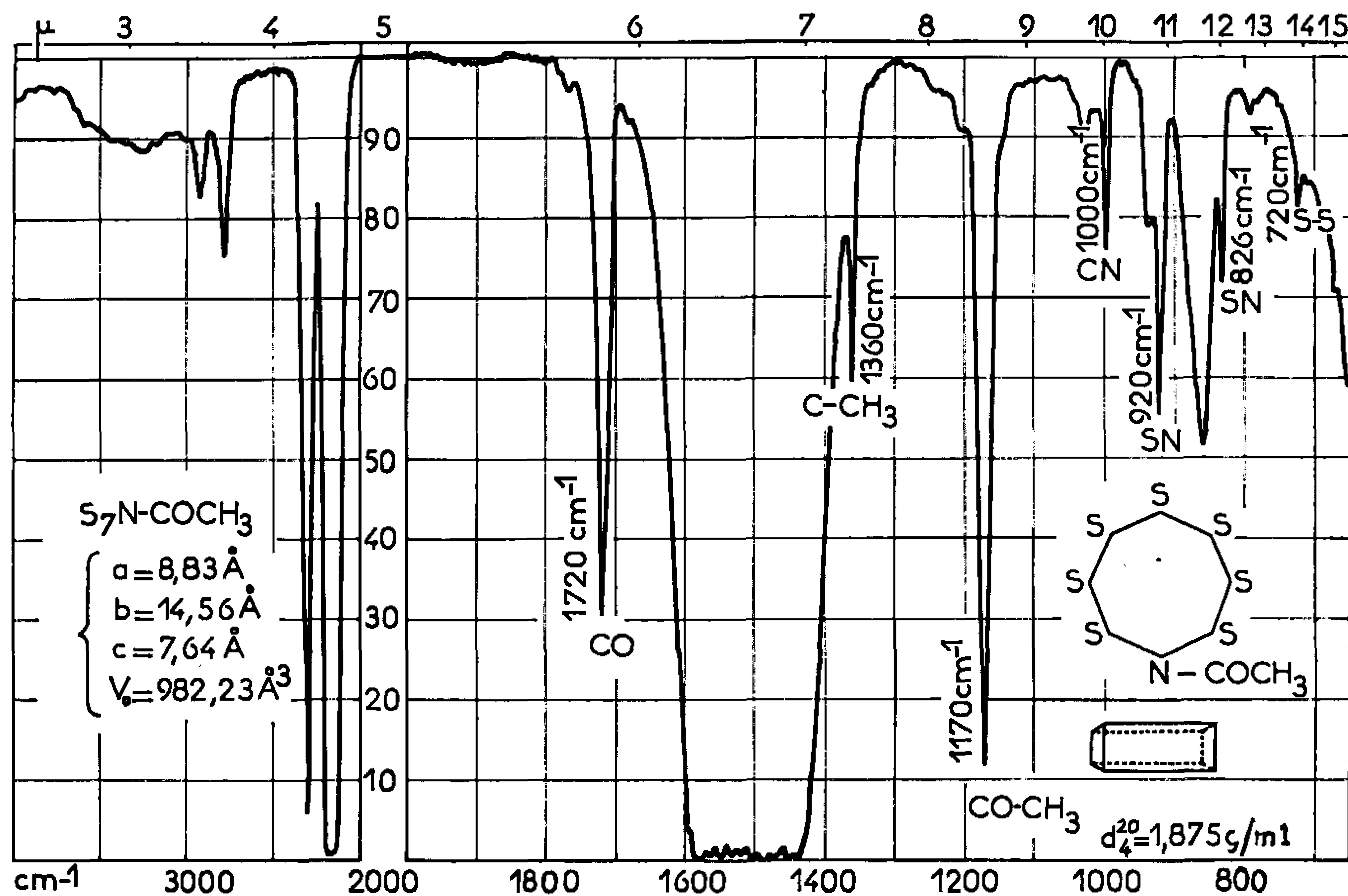


Fig. 1.

utilisant une chambre de Weissenberg; on opère par rotation autour des axes, *a*, *b*, *c*, et en équi-inclinaison, l'exploration des trois séries de diagrammes révèle une maille orthorhombique aux dimensions suivantes :

$$a = 8,83 \pm 0,02 \text{ Å}, \qquad b = 14,56 \pm 0,05 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad c = 7,64 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

Le volume observé de la maille est donc

$$V_0 = 982,2 \text{ Å}^3.$$

La densité du cristal, mesurée par la méthode de flottation à l'aide des solutions concentrées de chlorure de zinc, est de 1,875 g/ml, à 20°C.

Pour une maille contenant 4 molécules la masse moléculaire observée est donc

$$M_0 = \frac{d_0 V_0 \times 6,02 . 10^{23}}{4} = 277,2,$$

en accord avec la masse calculée $M_c = 281,4$.

Avec $Z = 4$, on trouve une densité théorique

$$d_c = \frac{ZM}{V_0 N} = 1{,}899 \text{ g/ml},$$

en accord avec la densité mesurée $d_0 = 1{,}875$.

Les extinctions systématiques observées

$$h = 2n \quad \text{pour } h00; \qquad k = 2n \quad \text{pour } 0k0 \qquad \text{et} \qquad l = 2n \quad \text{pour } 00l,$$

sont celles qui correspondent au groupe de symétrie n° 19, $P\,2_1\,2_1\,2_1\,(D_2^4)$.

FORMULE		S_7NH	$S_7N-COCH_3$ *
Structure		S S S S S S S NH	S S S S S S S N-COCH₃
Forme cristalline			
Paramètres cristallins		a = 8,04 Å b = 13,03 Å c = 7,61 Å	a = 8,83 Å b = 14,56 Å c = 7,64 Å
Vol. de la maille		798 Å³	982,2 Å³
Densité	calculée	2,035 g/l	1,899 g/l
	trouvée	2,010 g/l	1,875 g/l
Z		4	4
M	calculée	239,06	281,40
	trouvée	244,00	277,10
F		113,5°C	102,5°C
Groupe de sym.		Pbnm, D_{2h}^{16}	$P\,2_1 2_1 2_1$, D_2^4
Paramètres moléculaires		S—S = 2,02 Å S—N = 1,68 Å $\widehat{S-S-S}$ = 109,4° $\widehat{S-N-S}$ = 113,3°	
Spectre IR	Rég. NH	3340 cm⁻¹	NÉANT
	Rég. SN	807 cm⁻¹	826 cm⁻¹ 920 cm⁻¹

Fig. 2.

La figure 2 permet de comparer les paramètres des mailles de S_7NH et de $S_7N-COCH_3$. On constate que si les paramètres *c* sont pratiquement égaux pour les deux mailles, les paramètres *a* et *b* sont, en revanche, plus grands dans $S_7N-COCH_3$, ce qui s'explique par la différence de volume entre l'hydrogène et le radical acétyle qui le remplace dans la maille cristalline. On peut ainsi calculer le volume du site cristallin occupé par le radical acétyle CH_3CO- qui se révèle égal à 71,2 Å³. Cette valeur est proche de 69,7 Å³ volume du radical calculé en partant des longueurs de ses liaisons propres et de ses angles covalentiels.

Spectre infrarouge. — Il a été mesuré avec prisme de chlorure de sodium dans les fréquences comprises entre 5 000 et 650 cm⁻¹ (2 à 15 μ). On constate (*fig.* 2) la présence des bandes d'absorption caractéristiques

des différentes liaisons de la molécule de $S_7N—COCH_3$. Les bandes les plus intenses 1720 et 1170 cm^{-1} sont dues à l'absorption du groupement carbonyle CO, la bande 1160 cm^{-1} correspond à l'absorption du groupement méthyle CH_3, une bande 1000 cm^{-1} à la liaison CN et finalement les bandes 920 et 836 cm^{-1} sont celles de la liaison SN.

Dans le spectre, on constate l'absence de la bande 3 340 cm^{-1} du groupement NH, qui est évidemment très forte dans le spectre de S_7NH. De ce fait, on a pu suivre la réaction d'acétylation par spectrographie infrarouge en mesurant la diminution de l'intensité de la bande NH dans cette région en même temps que progresse l'acétylation du noyau.

Cet exemple de réaction de substitution d'un hétérocycle minéral a été choisi parmi plusieurs autres du même genre; il permet d'établir une analogie avec la réactivité chimique du même type qui est coutumière dans les cycles carbonés de la chimie organique. On peut ainsi obtenir une foule de dérivés extracycliques de l'hétérocycle minéral S_7N.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

(1) H. Garcia-Fernandez, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1183.
(2) M. H. M. Arnold, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1596.
(3) M. Goehring et W. Koch, *Z. Naturforsch.*, 76, 1952, p. 634.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Section de Chimie, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation d'oxynitrures au cours de la fusion à l'air de l'alumine en présence d'aluminium.* Note (*) de M. **Daniel Michel**, Mme **Monique Perez y Jorba** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une méthode nouvelle permet de réaliser la fusion par induction des oxydes réfractaires, en particulier l'alumine. Le préchauffage de l'alumine est assuré par combustion de copeaux d'aluminium. Au cours de cette fusion à l'air de l'alumine en présence d'aluminium, il se forme des oxynitrures γ et δ qui s'oxydent lentement dans le bain fondu en modifiant ses caractéristiques électriques.

La possibilité de réaliser la fusion sans creuset des oxydes réfractaires par chauffage par induction directe a été signalée dans deux publications précédentes [(1), (2)]. Dans les expériences décrites la résistivité de l'oxyde était abaissée à une valeur convenable par préchauffage dans un four auxiliaire de l'échantillon préalablement fritté. Cette méthode qui conduit à d'excellents résultats pour les zircones stabilisées n'est pas applicable aux matériaux dont la résistivité demeure très élevée jusqu'au voisinage de la fusion, par exemple l'alumine.

Pour réaliser la fusion de ces matériaux, une nouvelle technique de préchauffage a été décrite (3). L'oxyde est additionné d'un métal électropositif sous forme divisée. Le métal est chauffé par induction. La chaleur dégagée lors de sa combustion fortement exothermique permet de porter l'oxyde à une température suffisante pour abaisser sa résistivité et permettre sa fusion par induction directe.

Les expériences effectuées sur l'alumine de haute pureté ont révélé des modifications importantes au cours du temps de la composition et des propriétés du bain fondu. Nous nous proposons de décrire ces expériences et d'interpréter les phénomènes observés.

1° *Méthode de fusion.* — Afin de n'introduire aucun élément étranger, le métal « initiateur » est de l'aluminium. L'opération est effectuée en creuset de cuivre refroidi. Deux dispositifs ont été utilisés :

a. le creuset constitué par une monospire refroidie joue également le rôle d'élément inducteur;

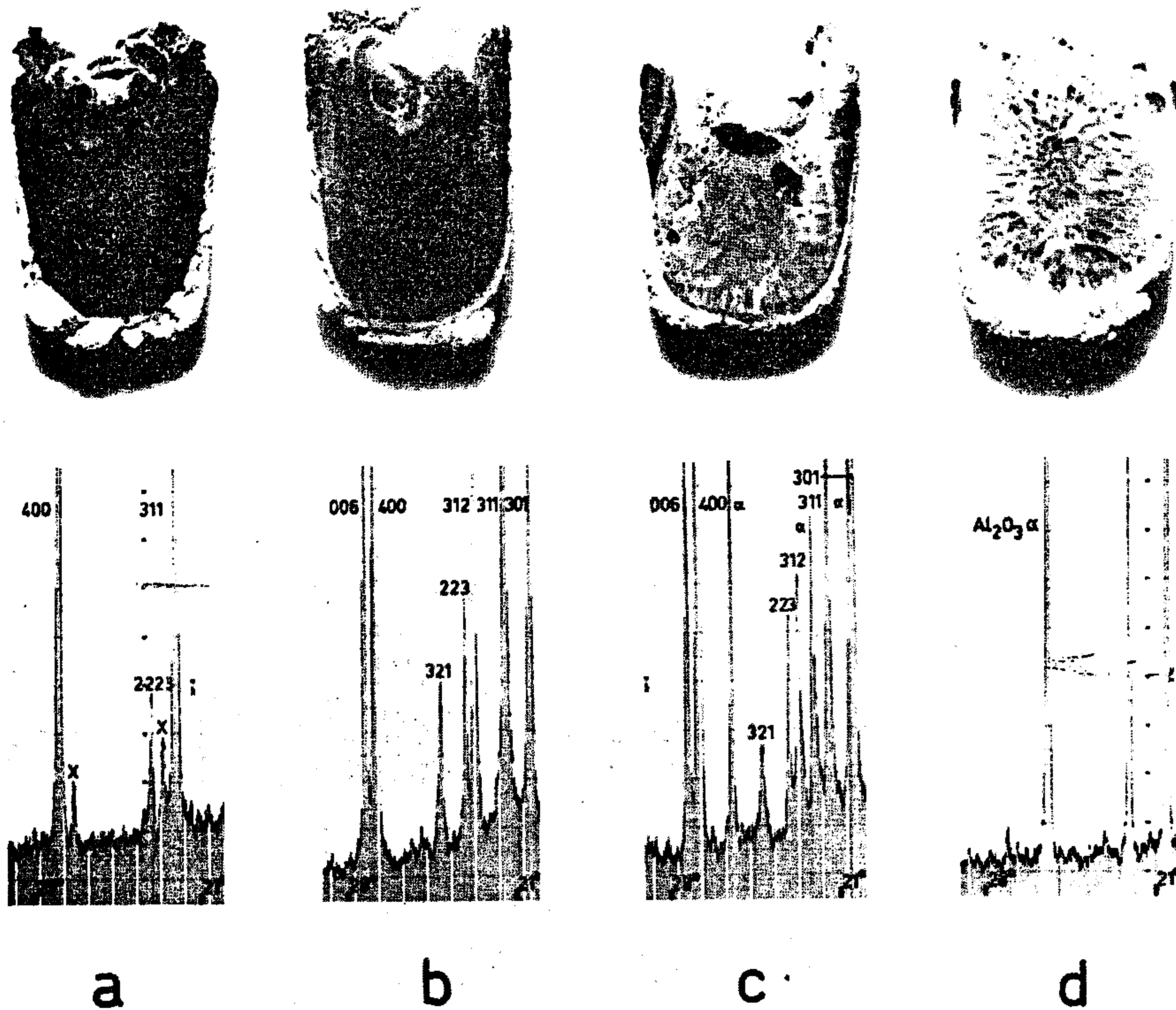
b. le creuset est constitué de deux demi-coquilles refroidies isolées électriquement et placées à l'intérieur d'un élément inducteur (4). C'est ce dernier dispositif qui a été finalement adopté.

La fréquence utilisée est de 8 MHz. Le diamètre des lingots obtenus est compris entre 25 et 70 mm.

2° *Évolution du bain fondu.* — Au cours de la fusion à l'air, on observe un abaissement progressif de la conductibilité du bain et des modifications de la composition des échantillons obtenus après des durées de fusion différentes.

Les diagrammes de Debye-Scherrer des échantillons représentés sur la figure 1 indiquent quatre étapes de cette évolution :

a. L'échantillon obtenu après quelques minutes de chauffage est noir. Il est constitué par une phase cubique spinelle dont le diagramme est identique à celui de l'oxynitrure d'aluminium γ ([5]);



Étapes successives de l'évolution observée dans l'aspect et la structure cristalline d'échantillons fondus par induction.

(*a*) Phase oxynitrure γ cubique; X, traces d'aluminium;
(*b*) Phase oxynitrure δ quadratique;
(*c*) Phase δ et α;
(*d*) Alumine α.

b. L'échantillon obtenu après 20 mn de fusion présente une teinte plus claire. Il est constitué par une phase quadratique de type spinelle dont le diagramme est identique à celui de l'oxynitrure d'aluminium δ ([5]);

c. L'échantillon obtenu après 40 mn de fusion est gris clair. Il est constitué de deux phases : oxynitrure δ et alumine α;

d. L'échantillon obtenu après 1 h de fusion est blanc et constitué d'alumine α pure. A ce moment, la résistivité du bain est devenue trop élevée, le phénomène d'induction cesse et la solidification se produit.

Les modifications observées sont donc dues à la formation puis à l'oxydation des oxynitrures d'aluminium γ et δ.

3° L'intervention chimique de l'azote au cours de la fusion est confirmée par les expériences suivantes :

a. si l'opération est effectuée en atmosphère d'azote, la phase oxynitrure γ est conservée;

b. si l'opération est effectuée en atmosphère d'oxygène, l'alumine α est obtenue en quelques minutes et la solidification se produit aussitôt;

c. au cours du chauffage à l'air, au-dessus de 1500°C, d'aluminium de haute pureté (99,998) on observe la formation, à côté d'alumine α, de nitrure d'aluminium et d'une phase spinelle.

Ces expériences ont permis la préparation d'échantillons massifs fondus d'oxynitrures d'aluminium γ et δ. Sous cette forme ces composés présentent une remarquable stabilité thermique et chimique. Nos résultats montrent d'autre part une nouvelle fois la réactivité chimique de l'azote vis-à-vis des oxydes réfractaires en présence d'un élément réducteur (l'aluminium dans le cas considéré).

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1091.

(2) M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 1, 1964, p. 21-25.

(3) R. Goton et J. Recasens, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 137.

(4) J. Reboux, *Perfectionnement aux fours électriques haute fréquence pour la fabrication en continu de réfractaires électrofondus*, Brevet n° 56.436, 5 avril 1966.

(5) A. M, Lejus, *Thèse*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.,*
Laboratoire des Hautes Températures de la Faculté des Sciences de Paris,
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions du chlorure de nitrosyle avec les chlorures de niobium* (V) *et de tantale* (V); *réactions nouvelles avec des oxychlorures; étude des composés formés.* Note (*) de MM. **John MacCordick** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

On n'a signalé jusqu'à présent qu'un seul composé d'addition du chlorure de nitrosyle avec un chlorure d'élément pentavalent et aucun composé avec un oxychlorure quelconque. Les corps nouveaux : $NbCl_5$, $NOCl$; $NbOCl_3$, $NOCl$; $TaCl_5$, $NOCl$ et $TaOCl_3$, $NOCl$ ont été isolés. Les auteurs ont pu tirer des renseignements sur leur structure par l'étude de leur stabilité thermique, de leur cliché de diffraction aux rayons X, de leur spectre infrarouge et de leur conductibilité.

De nombreux auteurs [1] ont obtenu des composés d'addition par action d'un halogénure de nitrosyle sur un halogénure métallique correspondant surtout aux degrés d'oxydation 4 ou 3. D'une part, on n'a signalé aucun composé avec les chlorures d'éléments pentavalents sauf $SbCl_5$, $NOCl$, semble-t-il; d'autre part, aucune réaction avec un oxychlorure quelconque.

Nous faisons agir $NOCl$ liquide, en excès, à l'abri de l'air et de l'humidité, en vase clos, à 20° et sous sa pression de vapeur 2,6 atm sur les pentachlorures ou oxychlorures de niobium ou de tantale purs. Les pentachlorures sont entièrement solubles; après évaporation de $NOCl$ en excès, on recueille deux composés cristallins, jaune canari, de formule $NbCl_5$, $NOCl$ et $TaCl_5$, $NOCl$. Nous donnons les valeurs moyennes d'analyse dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire pour les composés de niobium :

		Nb (%).	Cl (%).	N (%).
$NbCl_5$, $NOCl$	calculé	27,68	63,38	4,17
	trouvé	28,06	62,95	4,14
$NbOCl_3$, $NOCl$	calculé	33,09	50,52	4,99
	trouvé	34,23	49,41	5,12

Les oxychlorures ne sont pas solubles dans $NOCl$, ce qui permet d'ailleurs la séparation facile chlorure-oxychlorure, considérée comme très difficile, mais après deux à trois jours d'agitation en vase clos, on obtient, après évaporation de $NOCl$ en excès, les deux composés $NbOCl_3$, $NOCl$ et $TaOCl_3$, $NOCl$ avec une précision analytique un peu moins bonne que pour les chlorures. Ils sont jaunes et assez mal cristallisés, mais leurs clichés sont différents et assez nets pour ne pas être confondus soit avec $NbOCl_3$, bien cristallisé, soit avec $TaOCl_3$, amorphe aux rayons X [2].

Comportement thermique. — Les quatre composés sont assez stables comme le prouvent les courbes thermogravimétriques tracées sous azote à la pression atmosphérique, la température croissant de 50° par heure. $TaCl_5$, $NOCl$ peut être chauffé sans perte de poids jusqu'à 110° et fondu

entre 176 et 179° sans décomposition importante (1,15 % de perte de poids); $NbCl_5$, NOCl commence à se décomposer à 55°, $NbOCl_3$, NOCl entre 45 et 50° et $TaOCl_3$, NOCl à 60°.

A 20°, sous 1-3 mm de mercure, on n'enregistre aucun dégagement de NOCl après 1 h pour $TaCl_5$, NOCl; $TaOCl_3$, NOCl et $NbCl_5$, NOCl. Par contre, $NbOCl_3$, NOCl se décompose lentement dans ces conditions et $NbCl_5$, NOCl manifeste une décomposition appréciable après 3,5 h sous 0,01 mm de mercure.

Analyse cristallographique et infrarouge. — Les clichés de poudre rayons X permettent de conclure à une isotypie entre NH_4TaCl_6 [3] et $TaCl_5$, NOCl, ce qui milite en faveur de l'existence de l'ion NO^+ dans ce dernier [4]. Le sel NH_4NbCl_6 possède déjà quelques raies supplémentaires et $NbCl_5$, NOCl n'est plus isotype des composés de tantale.

D. W. A. Sharp et J. Thorley [5] ont étudié les spectres infrarouges des composés de nitrosonium et discuté la variation de la fréquence avec le caractère covalent. Nous avons trouvé, dans les quatre cas, une bande d'intensité moyenne vers 2160 cm^{-1}, c'est-à-dire à une fréquence attribuée à NO^+ dans ses différents composés et nous trouvons deux bandes de plus, l'une à 1800 cm^{-1} et l'autre entre 1590 et 1600 cm^{-1}. La première pourrait être attribuée à NOCl : ou bien à NOCl libre qui provient de la dissociation des sels sous l'influence du rayonnement de la source, ce qui équivaut à la dissociation thermique signalée, avec la confirmation que la bande est très faible pour $NOTaCl_6$ et moyenne pour les trois autres; ou bien la bande est due à NOCl, ou mieux, à NO lié par liaison non ionique au métal. Le fait a été signalé pour d'autres composés [5].

Conductibilité de $NONbCl_6$ et de $NOTaCl_6$ dans l'acétonitrile. — Les composés précédents sont hydrolysés dans l'eau. Le nombre de solvants est très limité. Comme ces composés comportent un certain caractère ionique, ils sont insolubles dans les solvants non polaires. On constate qu'ils réagissent avec les solvants polaires comme le nitrométhane, le nitrobenzène, l'acide formique et le diméthylsulfoxyde, peut-être à cause des traces d'eau. Par contre, nous avons obtenu des solutions jaunes limpides avec l'acétonitrile soigneusement purifié. Les valeurs de la conductibilité en fonction de $\sqrt{c}$, c étant la concentration en mole.l^{-1}, se placent sur une courbe régulière qui amorce une montée rapide lorsque la dilution augmente, comme D. L. Kepert et R. S. Nyholm [6] l'ont constaté pour le pentachlorure de niobium dans l'acétonitrile. Il en résulte que le soluté est un électrolyte faible qui s'ionise en solution diluée ou par action de traces d'eau ou après dissociation.

	$\sqrt{c}\,(\times 10^2)$	12,5.	10,1.	8,7.	8,0.	7,5.	6,3.	5,1.	4,4.	3,5.	2,8.
Λ (20°)	$NONbCl_6$	54	72	95	111	124	170	250	336	508	792
	$NOTaCl_6$	61	83	106	126	135	183	265	346	522	814

En conclusion, nous avons mis en évidence les composés $NONbCl_6$ et $NOTaCl_6$ et pour la première fois, croyons-nous, des composés d'addition avec des oxychlorures, $NONbOCl_4$ et $NOTaOCl_4$. Ces composés peuvent être faiblement décomposés en leurs deux constituants. Dans les sels la liaison de NO à $-MCl_6$ ou $-MOCl_4$ possède à la fois un caractère ionique et un caractère covalent. Il se trouve que le comportement en solution acétonitrile est très voisin du comportement à l'état solide.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) *Voir* bibliogr. C. Addison et J. Lewis, *Quart. Rev.*, 9, 1955, p. 124; C. Dévin, *Thèse*, Université de Besançon, 1960.
(2) F. Fairbrother, A. H. Cowley et N. Scott, *J. Less-Common Metals*, 1, 1959, p. 206.
(3) I. S. Morozow et D. Toptygin, *Zur. Neorg. Khim.*, 7, 1958, p. 1637; K. W. Bagnall et D. Brown, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 3021.
(4) L. J. Klinkenberg, *Rec. Trav. chim.*, 56, 1937, p. 749; *Chem. Weekblad*, 35, 1938, p. 197.
(5) D. W. A. Sharp et J. Thorley, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 3557.
(6) D. L. Kepert et R. S. Nyholm, *J. chem. Soc.*, 1965, p. 2871.

(*Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale, E. N. S. C. S., Faculté des Sciences, Esplanade, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence du mode de préparation sur la composition et les propriétés des ammines des dichlorures de nickel et de cadmium.* Note (*) de MM. **Jean Bernard** et **François Remy**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux modes de préparation sont envisagés : la préparation en solution ammoniacale conduit à la formation attendue d'ammines; la préparation par action de l'ammoniac liquide sur les chlorures anhydres donne lieu à une ammoniolysc partielle avec formation d'amidochlorures.

Les ammines du chlorure de manganèse divalent s'hydrolysent trop aisément pour pouvoir être obtenues en solution ammoniacale. La phase initiale de leur préparation consiste toujours, soit à fixer directement l'ammoniac gazeux sur le chlorure rigoureusement anhydre, soit à laisser ce sel en contact avec un excès d'ammoniac liquide.

Les études thermogravimétrique et tensiométrique détaillées, effectuées sur ces ammines ([1]), ont permis de mettre en évidence le rôle important joué par les composés de formules globales : $MnCl_2$, 5,74 NH_3; $MnCl_2$, 1,83 NH_3 et $MnCl_2$, 0,83 NH_3. Ces composés, stables dans des domaines bien déterminés de température et de pression, s'obtiennent aisément, alors que, parmi les composés stœchiométriques renfermant 6, 2 et 1 molécules d'ammoniac auxquels on pouvait légitimement s'attendre, seul le premier a pu être isolé de façon certaine. Nous avons pensé préciser l'origine de ce phénomène en recherchant s'il pouvait être mis en évidence pour d'autres chlorures de métaux de transition et s'il était lié au mode de préparation des ammines correspondantes.

Nous avons choisi les chlorures de nickel et de cadmium parce que, dans les deux cas, il nous était possible d'accéder aux ammines, soit par action directe de l'ammoniac, soit en solution ammoniacale.

La première méthode de préparation est tout à fait analogue à celle que nous avons employée pour les ammines du chlorure de manganèse et utilise l'appareillage mis au point à cette occasion. Il permet de condenser sur le chlorure, exempt de toute trace d'eau, un excès d'ammoniac liquide préalablement séché sur du sodium. Par réchauffement à la température ambiante, l'ammoniac non fixé se dégage et il reste l'ammine stable à la température considérée. Les composés ainsi préparés répondant aux formules globales : $NiCl_2$, 5,71 NH_3 et $CdCl_2$, 1,86 NH_3. Nous les appellerons les ammines préparées par « voie anhydre ».

La seconde méthode de préparation dite par « voie aqueuse » consiste à laisser cristalliser les solutions ammoniacales d'halogénures. De gros octaèdres violets, répondant exactement à la formule globale $NiCl_2$, 6 NH_3, ont été obtenus en ajoutant, jusqu'à coloration franchement violette, de l'ammoniaque concentrée à une solution aqueuse de chlorure de

nickel ([2]). De même, à partir d'une solution ammoniacale de chlorure de cadmium ([3]), il se forme, par cristallisation, des aiguilles fines et blanches de formule globale $CdCl_2$, 2 NH_3.

L'étude thermogravimétrique de la dissociation de ces diverses ammines, effectuée sous une pression résiduelle de 1 mm de mercure et en montée linéaire de température, conduit aux courbes de la figure 1 dans le cas des ammines du chlorure de nickel (montée linéaire de 60° par heure) et aux courbes de la figure 2 dans le cas des ammines du chlorure de cadmium (montée linéaire de 15° par heure). Cette étude permet de contrôler les formules des ammines et de constater que celles préparées

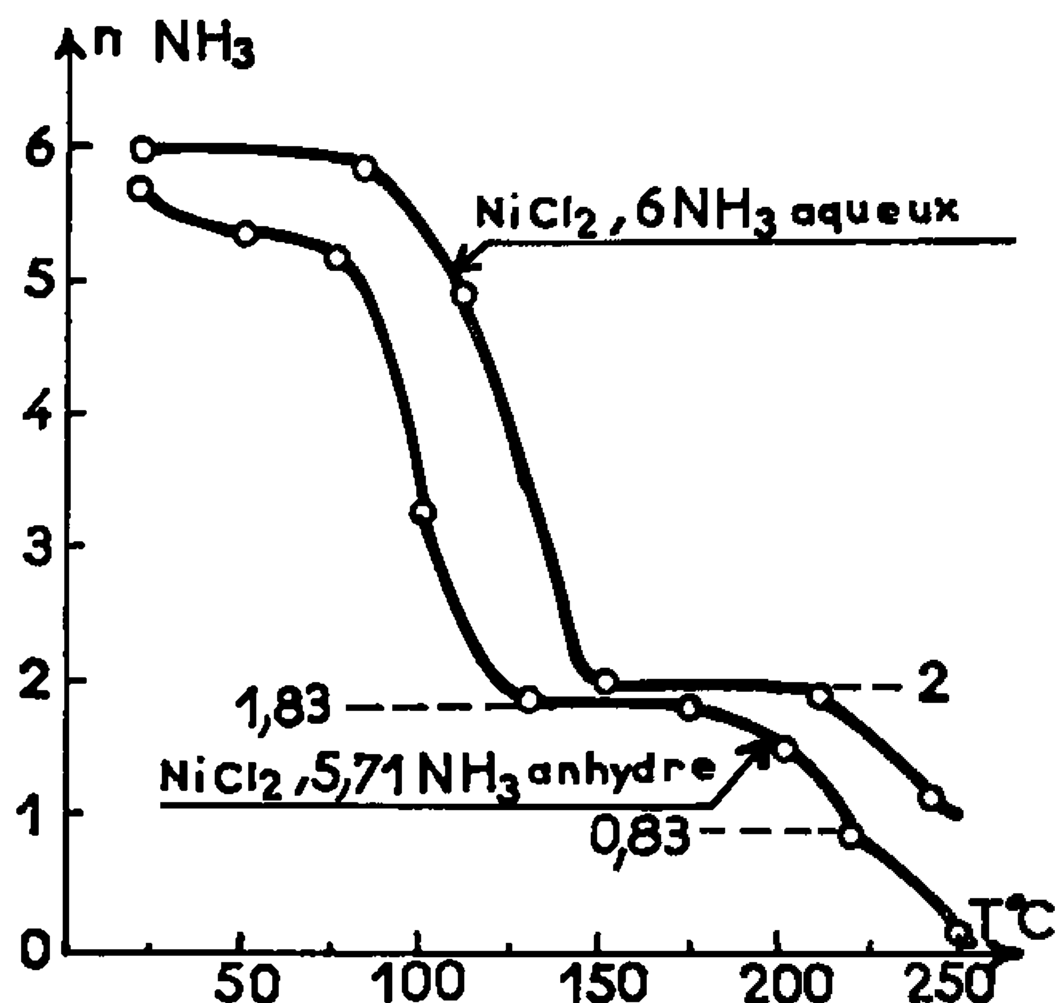


Fig. 1.

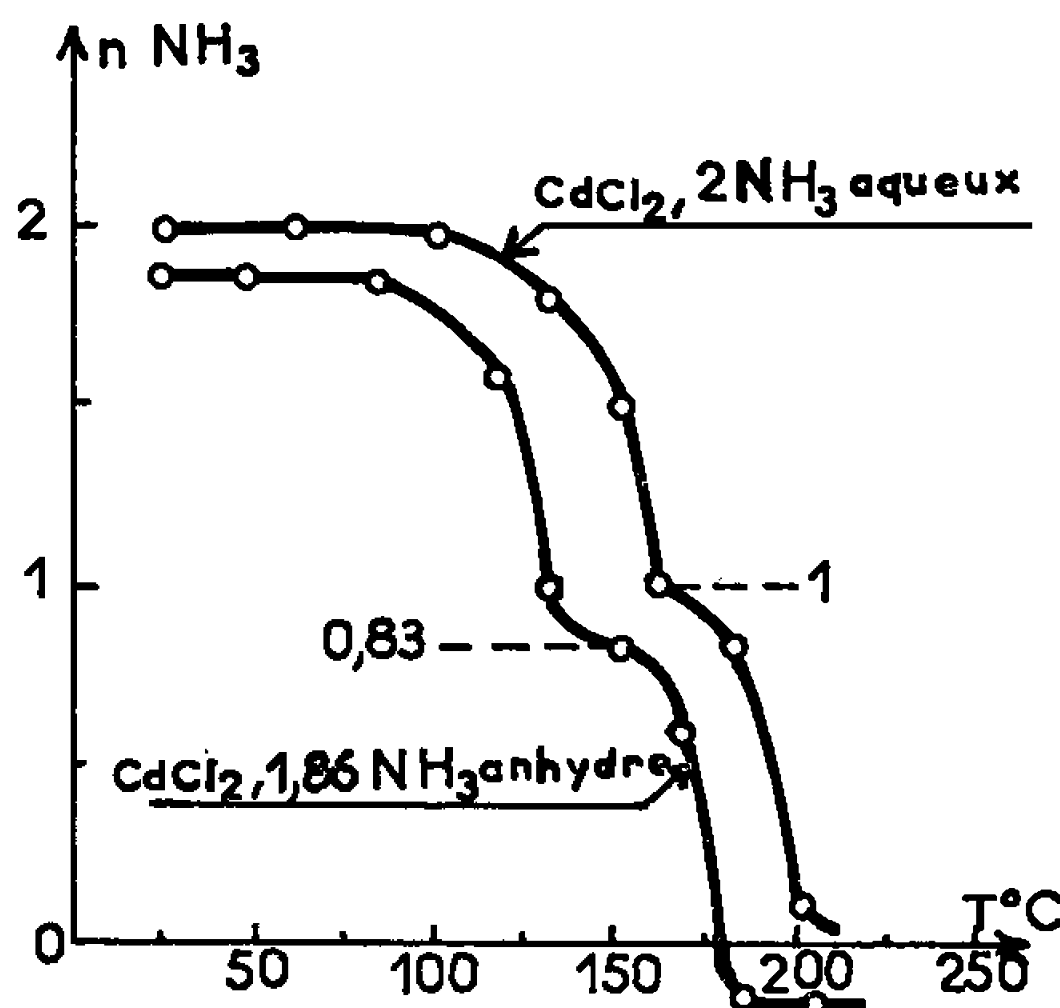


Fig. 2.

par voie aqueuse sont nettement plus stables que celles préparées par voie anhydre : en effet, dans chaque cas, les courbes de dissociation relatives au premier type de composés sont situées au-dessus des courbes correspondant au second type. Enfin, cet ensemble de courbes montre surtout que la dissociation des composés préparés par voie aqueuse conduit à la formation des ammines à 2 et 1 molécules d'ammoniac, contrairement à la dissociation des composés préparés par voie anhydre qui conduit à des combinaisons dont la teneur en ammoniac correspond à 1,83 et 0,83 molécules pour une molécule de chlorure. Une étude analogue d'autres dissociations réalisées à des températures constantes a permis de préciser la position de ces paliers.

L'étude des densités révèle également une différence de comportement selon le type de préparation (tableau I) :

TABLEAU I.

Ammine.	Densité à 0°C.
$NiCl_2$, 6 NH_3 aqueuse	1,535
$NiCl_2$, 5,71 NH_3 anhydre	1,415
$CdCl_2$, 2 NH_3 aqueuse	2,62
$CdCl_2$, 1,86 NH_3 anhydre	2,41

Les composés préparés par voie anhydre ont toujours une densité inférieure à celle des ammines préparées par voie aqueuse.

Par contre, l'étude radiocristallographique ne met pas en évidence de différence appréciable entre ces deux types de composés. Dans l'un et l'autre cas, les spectres ont pu être indexés conformément aux résultats de Wickoff ([4]) pour les hexammines du chlorure de nickel et à ceux de Gillavry et Bijvoet ([5]) pour les diammines du chlorure de nickel. Il faut cependant remarquer que le calcul du nombre de motifs par cellule élémentaire n'est pas un nombre entier qu'à condition de prendre la valeur des densités des ammines préparées par voie aqueuse.

Ces résultats, comparés à ceux que nous avons acquis dans le cas du chlorure de manganèse, font apparaître le lien entre l'action de l'ammoniac liquide et les anomalies observées.

L'étude spectrophotométrique infrarouge suggère une explication possible : en effet, les spectres des composés préparés par voie anhydre, sont caractérisés par la présence de pics d'absorption supplémentaires peu intenses mais bien individualisés. Nous n'avons pas jugé utile de faire figurer ici ces différents spectres, cette étude sera développée ultérieurement. Ces absorptions peuvent être attribuées, d'une part aux vibrations du groupement $-NH_2$ et, d'autre part, à celles de l'ion ammonium, ce qui prouverait que l'action de l'ammoniac liquide sur les chlorures de nickel, de manganèse et de cadmium conduit à la formation partielle d'amidochlorures selon le schéma réactionnel



$$MCl_2 + 2NH_3 \rightarrow MCl\,NH_2 + NH_4Cl.$$

L'ensemble de ces observations met en évidence l'importance du mode de préparation et montre en particulier que, tout au moins dans les cas étudiés, les ammines préparées par action de l'ammoniac liquide ne sont pas des corps purs mais des mélanges renfermant, outre l'ammine prévue, une proportion relativement importante de produits d'ammoniolyse. Nous cherchons actuellement à faire varier les conditions opératoires de façon à modifier le taux d'ammoniolyse et à confirmer les résultats obtenus.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) F. Rémy, *Thèse*, Besançon, 1964; *Rev. Chim. Min.*, 2, 1965, p. 693.
(2) P. Scherrer et S. Stoll, *Z. anorg. allgem. Chim.*, 121, 1922, p. 319.
(3) W. R. Lang et A. Rigault, *Comptes rendus*, 129, 1899, p. 294.
(4) R. W. G. Wickoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1239.
(5) H. Mc Gillavry et J. M. Bijvoet, *Z. Krist.*, 94, 1936, p. 231.

(Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Besançon, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* $CuO-V_2O_5$.
Note (*) de M. **Pascal Fleury**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système $CuO-V_2O_5$ nous a donné, par cristallisation des mixtes fondus, deux composés à fusion congruente : CuV_2O_6, $Cu_2V_2O_7$ dimorphe avec transformation réversible à 712°; deux autres composés sont à fusion non congruentes : $Cu_3V_2O_8$, $Cu_5V_2O_{10}$. La thermolyse limite le domaine accessible à 85 moles CuO pour 100. Les composés sont bien différenciés par spectre Debye-Scherrer. Les espèces cristallines ainsi rencontrées sont retrouvées par réaction entre les deux oxydes solides. La cristallisation en milieu aqueux liquide, donne deux hydrates : CuV_2O_6, $2H_2O$ et $Cu_3V_2O_8$, $3H_2O$. Le premier de ces hydrates est nouveau ainsi que la variété « haute température » de $Cu_2V_2O_7$.

L'analyse thermique, étendue jusqu'à 85 moles CuO pour 100, met en évidence quatre composés cristallisés. Ils correspondent à l'union des deux oxydes, CuO et V_2O_5, dans les rapports molaires : 1/1, 2/1, 3/1, 5/1. Elle est effectuée sous courant d'oxygène. On évite ainsi la formation de

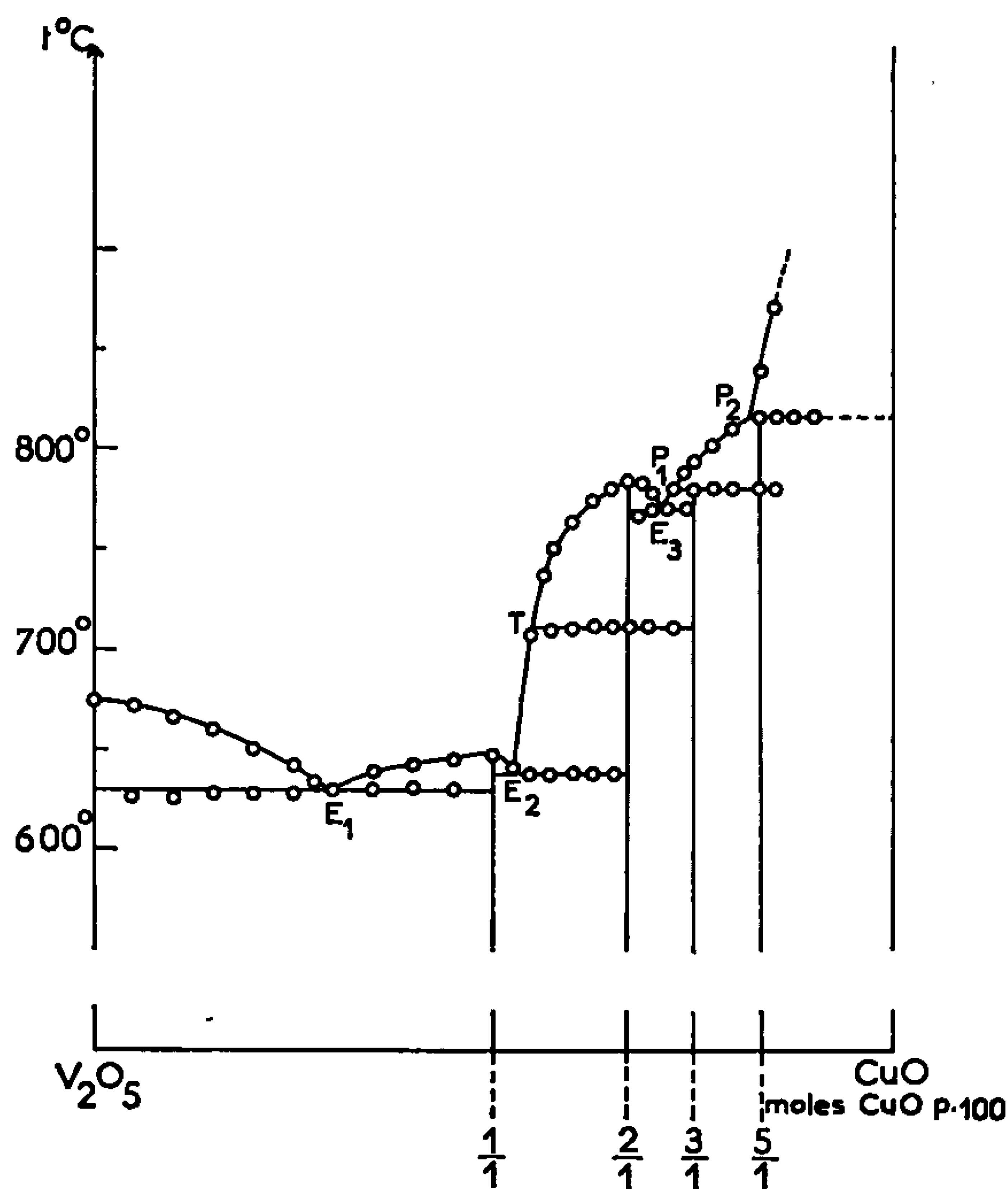


Fig. 1.

« bronzes » dans les domaines riches en V_2O_5, et la décomposition de CuO dans les domaines riches en ce dernier. Nous utilisons les courbes de premier échauffement des mixtes cristallisés portés préalablement pendant 48 h à température convenable. Cinq paliers d'invariances sont obtenus. Ils

correspondent à trois eutectiques et à deux péritectiques (*fig.* 1) :

	Eutectiques.			Péritectiques.	
Température (°C).......	630 (E_1)	638 (E_2)	770 (E_3)	780 (P_1)	816 (P_2)
Moles CuO (%).........	30	52,5	71	72,5	82

Le composé 2/1 présente une transformation polymorphique réversible marquée par un bon palier de température à 712°. La phase « haute température » inconnue jusqu'alors se conserve métastable par trempe. Elle donne par recuit la phase « basse température ». Aucun composé n'a pu

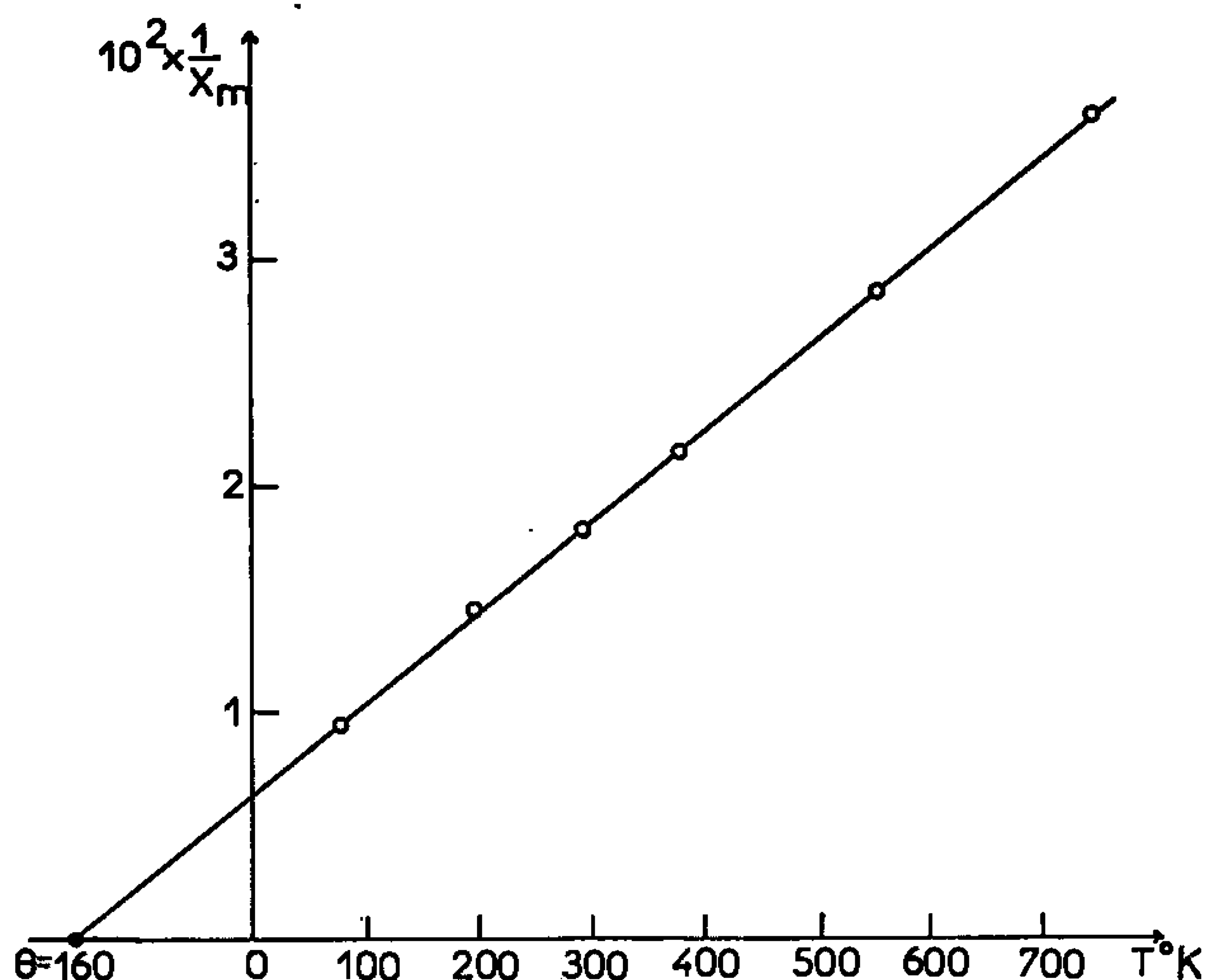


Fig. 2.

être mis en évidence dans le domaine compris entre V_2O_5 et CuV_2O_6, contrairement au système Ag_2O-V_2O_5 [1].

Ces quatre composés ont été obtenus antérieurement par réaction entre les oxydes solides [2]. Nous les avons retrouvés en opérant dans les mêmes conditions. Un cinquième composé — rapport 4/1 — indiqué de plus par Brisi-Molinari, ne s'est pas manifesté malgré la variation de nos conditions opératoires : température, durée de chauffe, composition initiale; le spectre du produit alors obtenu semble correspondre à un mélange des deux phases 3/1 et 5/1.

La double décomposition en solution aqueuse à partir de $CuSO_4$, $5H_2O$ et NH_4VO_3 ou $NaVO_3$ nous a fourni deux composés définis : CuV_2O_6, $2H_2O$ et $Cu_3V_2O_8$, $3H_2O$; ce dernier a été obtenu antérieurement par Mlle Strupler [3]. La précipitation du premier s'effectue très lentement; une heure d'agitation rapide est nécessaire à ébullition. Une étude thermogravimétrique donne une courbe avec un palier intermédiaire, correspondant à la perte de deux molécules de H_2O. Le corps anhydre est obtenu à 330°.

Le spectre X correspond à CuV_2O_6 préparé par voie solide. Le composé $Cu_5V_2O_{10}$ présentant un rapport V/O anormalement grand, une étude magnétochimique montre que l'élément Cu y figure au degré 2. La courbe $1/X_m = f(T)$ est linéaire. Ce composé suit la loi de Curie-Weiss (*fig.* 2).

On trouve $\theta = 160$ et, environ $\mu = 1{,}98\,\mu B$ par atome de cuivre, après correction du diamagnétisme. Ce nombre est très voisin de celui indiqué dans les tables pour Cu^{2+}.

Le tableau donne les spectres Debye-Scherrer des deux phases nouvelles : $Cu_2V_2O_7$, variété « haute température », et $CuV_2O_6, 2H_2O$.

$Cu_2V_2O_7$.				$CuV_2O_6, 2H_2O$.					
d.	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.	*d.*	I.
7,69	F	2,43	f	5,34	m	3,05	TF	2,08	m
5,32	m	2,20	m	4,21	tf	2,63	m	1,83	f
4,90	m	2,13	f	4,10	tf	2,49	f	1,77	tf
3,52	tf	2,10	tf	3,68	f	2,45	tf	1,71	tf
3,24	tf	2,01	f	3,59	F	2,36	f	1,69	tf
3,18	TF	1,54	tf	3,26	tf	2,29	f	1,65	f
2,87	f	1,48	tf	3,11	tf	2,24	f	1,60	m
2,85	tf	1,42	f	3,16	tf	2,10	m	1,56	tf
2,62	tf			3,08	TF				
2,47	m								

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) FLEURY et KOHLMULLER, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 475.
(2) BRISI et MOLINARI, *Ann. Chim.* (Rome), 48, 1958, p. 263.
(3) STRUPLER, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 345.

(*Laboratoire de Chimie minérale à la Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

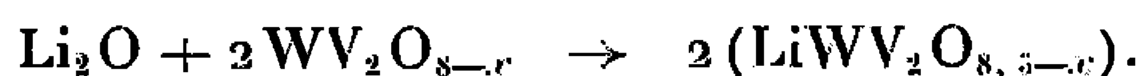
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle phase quaternaire* $LiWV_2O_{7,5}$. Note (*) de M. **William Freundlich** et Mlle **Suzanne Mondet** (1), présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système Li-W-V-O dans les domaines de composition $LiWV_2O_{8,5-x}$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$) et $Li_yWV_2O_{7,5}$ ($0 \leq y \leq 1$) a mis en évidence une phase quaternaire nouvelle $LiWV_2O_{7,5}$ orthorhombique, de groupe d'espace $Pbcn\text{-}D_{2h}^{14}$, de paramètres : $a = 14,03$ Å, $b = 5,72$ Å, $c = 4,92$ Å.

L'étude du système vanadium-tungstène-oxygène par réduction avec le tungstène métal d'un mélange équimoléculaire de deux oxydes WO_3 et V_2O_5, a mis en évidence deux phases ternaires : $WV_2O_{7,5}$ quadratique, et WV_2O_7 monoclinique (2).

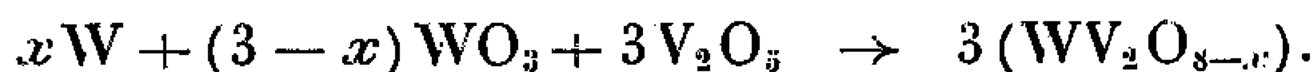
Le présent travail concerne le système lithium-tungstène-vanadium-oxygène dans le domaine de composition $LiWV_2O_{8,5-x}$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$).

On opère en tube de silice scellé sous vide, entre 650 et 1000°, en utilisant la réaction suivante :



$$Li_2O + 2\,WV_2O_{8-x} \rightarrow 2\,(LiWV_2O_{8,5-x}).$$

Rappelons que la composition WV_2O_{8-x} est obtenue par la réaction de réduction déjà signalée (2) :



$$x\,W + (3-x)\,WO_3 + 3\,V_2O_5 \rightarrow 3\,(WV_2O_{8-x}).$$

L'analyse radiocristallographique identifie en fonction de x les domaines suivants :

— $x = 1$: une phase homogène orthorhombique $LiWV_2O_{7,5}$;

— $x < 1$: la phase $LiWV_2O_{7,5}$ coexiste avec la phase quadratique $WV_2O_{7,5}$;

— $x < 1$: deux phases étant Li_2WO_4 et une solution solide de WO_2 et VO_2.

D'après ces résultats, la dégradation de $LiWV_2O_{8,5}$ porte d'abord sur le V^{+5} avec formation de la phase $LiWV_2O_{7,5}$, homogène quand tout le vanadium est au degré + 4. Puis la dégradation porte sur le tungstène + 6, ce qui implique la destruction de la phase $LiWV_2O_{7,5}$ au profit de Li_2WO_4 et d'une solution solide entre les oxydes WO_2 — VO_2. Le cas limite, $x = 1,5$, correspond bien à la réaction



$$2\,(LiWV_2O_7) \rightarrow Li_2WO_4 + WO_2,\, 4\,VO_2.$$

On a également recherché le domaine d'existence de la phase $LiWV_2O_{7,5}$ en fonction de la quantité de lithium dans l'intervalle de composition

d_{hkl} observées (Å).	Intensité.	d_{hkl} calculées (Å).	h k l.
7,01......	F	7,01......	2 0 0
5,29......	m	5,29......	1 1 0
3,60......	TF	3,60......	1 1 1
3,50......	m	3,50......	4 0 0
3,23......	m	3,28......	2 1 1
2,92......	TF	2,92......	3 1 1
2,86......	m	2,86......	0 2 0
2,63......	tf	2,64......	2 2 0
2,46......	F	2,47......	0 0 2
2,43......	m	2,43......	1 2 1
2,32......	f	2,33......	2 2 0
2,29......	f	2,25......	5 1 1
2,23......	tf	2,23......	1 1 2
2,19......	tf	2,19......	4 2 0
2,18......	tf	2,18......	3 2 1
2,16......	f	2,17......	3 0 2
2,03......	f	2,03......	3 1 2
2,01......	m	2,01......	4 0 2
1,88......	f	1,89......	4 1 2
1,86......	f	1,86......	0 2 2
1,83......	tf	1,83......	6 2 0
1,80......	f	1,80......	2 2 2
1,76......	m	1,76......	3 3 0 ou 1 3 1
1,69......	F	1,69......	6 0 2
1,66......	f	1,66......	3 3 1
1,64......	tf	1,64......	4 2 2
1,61......	tf	1,61......	6 1 2
1,56......	f	1,56......	1 1 3
1,49......	m	1,49......	1 3 2
1,45......	tf	1,45......	6 2 2
1,43......	f	1,43......	3 3 2
1,42......	f	1,42......	0 4 0
1,37......	tf	1,38......	4 3 2
1,32......	tf	1,32......	4 4 0

$Li_yWV_2O_{7,5}$ pour $0 \leq y \leq 1$. On utilise la réaction



$$y\,LiWV_2O_{7,5} + (1-y)\,WV_2O_{7,5} \rightarrow Li_yWV_2O_{7,5}.$$

On constate que la phase est homogène seulement pour $y = 1$; pour les autres valeurs de y, le domaine est biphasé.

Le composé $LiWV_2O_{7,5}$ se forme également à partir de Li_2CO_3 et WV_2O_7, chauffés à 800° dans une nacelle de platine sous vide dynamique.

C'est une poudre noire, facilement décomposée par chauffage prolongé au-dessus de 700°.

Des monocristaux ont pu être préparés et étudiés à l'aide des goniomètres de Weissenberg et de précession de Buerger. Ils ont donné les caractéristiques suivantes :

Système orthorhombique; paramètres : $a = 14{,}03$ Å, $b = 5{,}72$ Å, $c = 4{,}92$ Å.

Les conditions de réflexion possible sont :

$h\,k\,l$..........	Pas de conditions
h o o.........	$h = 2n$
o $k\,l$..........	$k = 2n$
o k o.........	$k = 2n$
h o l..........	$l = 2n$
o o l..........	$l = 2n$
$h\,k$ o.........	$h + k = 2n$

ce qui donne le groupe d'espace P*bcn* — D_{2h}^{14}.

Le diagramme Debye-Scherrer est donné dans le tableau.

Par analogie, on a réussi à obtenir la phase $AWV_2O_{7,5}$ avec le potassium et le sodium. L'étude comparative structurale de ces trois phases est en cours.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) Avec la collaboration technique de M. Michel Quarton (C. N. R. S.).

(2) M. W. Freundlich, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3077.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de solutions solides binaires et ternaires entre les nitrures et oxynitrures de chrome, de vanadium et de titane.* Note (*) de MM. **Marc P. Roubin** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Des nitrures et oxynitrures mixtes de chrome, vanadium et titane ont été obtenus par traitement de coprécipités d'hydroxydes avec le mélange ammoniac-hydrogène.

La substitution de l'oxygène par l'azote commençant avant 500°C ne devient complète qu'à 1000°C environ. Le chrome et le vanadium favorisent la nitruration du titane. Les nitrures de chrome et de vanadium sont plus stables dans ces solutions solides qu'à l'état pur.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des solutions solides de nitrure de chrome, CrN, et de vanadium, VN, en faisant agir à des températures comprises entre 800 et 1000°C, un mélange gazeux d'ammoniac et d'hydrogène sur des phases réactives provenant de la pyrolyse de mélanges intimes de complexes organiques ou, de préférence, de complexes organiques mixtes. Une telle méthode, qui permet d'effectuer une nitruration à des températures relativement basses, est particulièrement avantageuse quand on se propose de préparer des solutions solides renfermant un nitrure présentant une stabilité thermique médiocre comme le nitrure de chrome CrN. En effet, le procédé classique [2] consistant à faire réagir entre elles des phases solides, devient inopérant puisque, aux températures élevées (2 000-2 500°C) auxquelles on doit travailler, l'une de ces phases se décompose avant de syncristalliser.

Lorsque nous avons traité par l'ammoniac des mélanges intimes de complexes oxaliques de chrome et de titane ou de vanadium et de titane, nous n'avons cependant pas réussi à obtenir autre chose que des mélanges de nitrures (CrN et TiN ou TiN et VN) et non pas des solutions solides. Devant cet échec nous avons alors fait appel à la nitruration par l'ammoniac de coprécipités d'hydroxydes des deux ou trois métaux envisagés puisque nous avions pu montrer antérieurement [[3], [4]] que les oxynitrures de chrome simples se formaient facilement en faisant agir l'ammoniac sur un oxyde hydraté au cours de sa déshydratation progressive par chauffage.

Des solutions aqueuses de nitrate de chrome (III), de sulfate de titane (IV) et de sulfate de vanadium (IV) mélangées en proportions convenables ont été traitées par de l'ammoniaque. Les différents « gels » résultant de la précipitation ont été filtrés, lavés et séchés; puis soumis à l'action d'un courant gazeux constitué par de l'ammoniac et de l'hydrogène pendant une vingtaine d'heures à des températures comprises entre 500 et 1000°C. Les résidus obtenus dans ces conditions ont été examinés par analyse radiocristallographique et chimique. Le tableau I rassemble les plus significatifs des résultats obtenus.

TABLEAU I.

	Rapport atomique des métaux dans le coprécipité.	Essai n°.	Température (°C).	Analyse des résidus de nitruration. % Cr.	% Ti.	% V.	% N.	Total.
Système binaire chrome-vanadium.	$\frac{\text{Chrome}}{\text{Vanadium}} = 0,33$	1	1000	19,8	–	58,3	22,0	100,1
		2	800	19,6	–	58,1	21,9	99,6
		3	700	19,5	–	57,7	22,1	99,3
		4	600	19,2	–	56,9	22,5	98,6
		5	500	18,9	–	55,9	20,3	95,1
	$\frac{\text{Chrome}}{\text{Vanadium}} = 1$	6	1000	39,7	–	39,1	21,6	100,4
		7	800	39,5	–	38,9	20,6	99,0
		8	700	39,0	–	38,3	20,9	98,2
		9	600	38,5	–	37,8	20,2	96,5
		10	500	36,1	–	35,4	20,3	91,8
	$\frac{\text{Chrome}}{\text{Vanadium}} = 3$	11	1000	59,1	–	19,3	21,4	99,8
		12	800	58,5	–	19,1	21,8	99,4
		13	700	58,1	–	19,0	22,6	99,7
		14	600	58,1	–	19,0	21,7	98,8
		15	500	56,0	–	18,3	20,5	94,8
Système binaire chrome-titane.	$\frac{\text{Chrome}}{\text{Titane}} = 0,33$	16	1000	20,5	56,6	–	21,9	99,0
		17	800	19,6	54,1	–	20,6	94,3
	$\frac{\text{Chrome}}{\text{Titane}} = 1$	18	1000	40,6	37,4	–	22,0	100,0
		19	800	39,3	37,1	–	22,8	99,2
	$\frac{\text{Chrome}}{\text{Titane}} = 3$	20	1000	60,1	18,3	–	22,3	100,7
		21	800	59,5	18,1	–	22,1	99,7
Système binaire vanadium-titane.	$\frac{\text{Vanadium}}{\text{Titane}} = 0,33$	22	1000	–	56,3	19,9	22,6	98,8
		23	800	–	53,8	19,1	18,2	91,1
	$\frac{\text{Vanadium}}{\text{Titane}} = 1$	24	1000	–	38,2	39,3	23,1	100,6
		25	800	–	36,9	38,0	19,9	94,8
	$\frac{\text{Vanadium}}{\text{Titane}} = 2,7$	26	1000	–	19,8	57,1	22,5	99,4
		27	800	–	19,5	56,0	19,9	95,4
Système ternaire chrome-titane-vanadium.	$\frac{\text{Ti}}{\text{V}} = \frac{\text{Ti}}{\text{Cr}} = \frac{\text{V}}{\text{Cr}} = 1$	28	1000	26,6	24,5	26,1	22,7	99,9
		29	800	26,6	24,5	26,1	23,1	100,3
		30	700	26,1	24,0	25,6	22,6	98,3

La nitruration se manifeste dès les basses températures puisqu'à 500°C, comme l'attestent les essais n°s 5, 10 et 15, on obtient pour le système chrome-vanadium, des oxynitrures mixtes déjà riches en azote. Il en est vraisemblablement de même pour les systèmes contenant du titane mais les résidus n'ont pu être analysés qu'à partir de 800°C dans ce cas; ceux obtenus à plus basse température sont trop oxydables à l'air dès l'ambiante pour qu'on puisse les doser avec précision. La teneur en oxygène des oxynitrures mixtes n'est pas connue avec une grande exactitude puisqu'elle est appréciée par différence; on peut cependant déduire de l'examen du tableau I les remarques qualitatives suivantes : à basse température (500°C) le traitement considéré conduit à des oxynitrures pouvant contenir de 5 à 10 % environ d'oxygène (essais n°s 5, 10 et 15); cette teneur diminue régulièrement lorsqu'on élève la température (essais n°s 10, 9, 8, 7 et 6, par exemple) et l'on aboutit finalement aux nitrures mixtes pratiquement exempts d'oxygène à 1000°C (essais n°s 1, 6, 11, 18, 20, 24, 26 et 28).

Si nous comparons les essais n°s 17 et 19 ou 23 et 25, nous constatons que les proportions d'azote fixé dans les résidus de nitruration sont d'autant plus faibles que l'oxyde de départ renferme un pourcentage plus important de titane. Dans un travail antérieur ([4]), l'un de nous avait déjà signalé la difficulté qu'on éprouve à former complètement le nitrure de titane TiN. Il importe de souligner que la présence de chrome (système binaire chrome-titane) ou de vanadium (système binaire vanadium-titane) et plus encore la présence simultanée de ces deux métaux (système ternaire chrome-vanadium-titane) favorisent la nitruration du titane entre 800°C (essais n°s 19, 21 et 29) et 1000°C (essais n°s 18, 20, 24, 26 et 28).

L'analyse radiocristallographique montre que tous les produits examinés dans le tableau I cristallisent dans le système cubique faces centrées du type B_1. Du fait qu'ils sont obtenus à des températures relativement basses, la plupart de ces produits possèdent un grain relativement fin; la largeur des raies de diffraction X ne permet donc pas une mesure précise du paramètre de la maille cubique.

Cependant, nous observons toujours un *seul* système de raies, alors que les résidus provenant de la nitruration d'un *mélange* d'oxydes hydratés fournissent invariablement *deux* systèmes de raies attribuables aux deux nitrures.

Il importe de préciser qu'un tel phénomène ne peut être réellement décelé que dans le cas où les deux nitrures présentent une différence suffisante entre leurs paramètres (systèmes CrN-TiN et VN-TiN). Cependant, ces résultats purement qualitatifs ne sauraient prouver à eux seuls la formation complète des solutions solides examinées.

Comme nous l'avions déjà signalé dans une Note précédente ([1]), à propos du système CrN-VN, on peut mettre à profit la différence de stabilité thermique qui existe entre les nitrures examinés pour démontrer qu'il y a eu ou non syncristallisation. En effet, lorsque le nitrure CrN n'est pas « solubilisé » dans le réseau cristallin cubique des nitrures VN ou TiN, il se transforme en nitrure Cr_2N appartenant au système hexagonal lors d'un chauffage effectué à 1000°C dans une atmosphère constituée par des proportions égales d'azote et d'hydrogène. Or, aucun de nos produits soumis à un traitement thermique analogue ne révèle la moindre trace du nitrure Cr_2N. Quant au nitrure VN ($a = 4{,}139$ Å), chauffé dans un courant d'hydrogène pur à 1000°C, il perd de l'azote et se transforme en une phase non stœchiométrique $VN_{0,8}$ ($a = 4{,}08$ Å). Une telle phase n'apparaît pas dans les résidus de nitruration lorsqu'on les traite par de l'hydrogène à 1000°C.

En conclusion, l'ammoniac réagit dès 500°C avec des phases réactives provenant de la pyrolyse de coprécipités d'hydroxydes métalliques pour conduire à des solutions solides d'oxynitrures renfermant moins de 10 % d'oxygène. Si le traitement de nitruration est poursuivi jusqu'à des températures comprises entre 800 et 1000°C le résidu est constitué par une phase mixte exempte d'oxygène.

Un tel procédé nous a permis de préparer toute une gamme de solutions solides binaires et ternaires des nitrures de chrome, de titane et de vanadium. La fixation d'azote est favorisée par la présence simultanée de deux ou trois de ces métaux de transition. Des essais encore fragmentaires permettent également d'envisager par cette voie la syncristallisation d'autres nitrures tels que ceux de niobium ou de tantale.

Dès à présent, nous pouvons déjà faire observer que les nitrures CrN ou VN acquièrent dans les solutions solides qu'ils forment entre eux ou avec TiN une stabilité supérieure à celle qu'ils présentent à l'état de phases pures.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) M. Roubin et J. Pâris, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1151.
(2) R. Kieffer et F. Benesovsky, *Hartstoffe*, Springer Verlag, Wien, 1963, p. 346.
(3) M. Roubin et J. Pâris, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3981.
(4) M. Roubin, *Thèse 3e Cycle*, Lyon, 1965.

(*Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918. Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la thiazolo-(4.5-d) pyridazine et de quelques dérivés.* Note (*) de MM. MAX ROBBA et YVES LE GUEN, présentée par M. Georges Champetier.

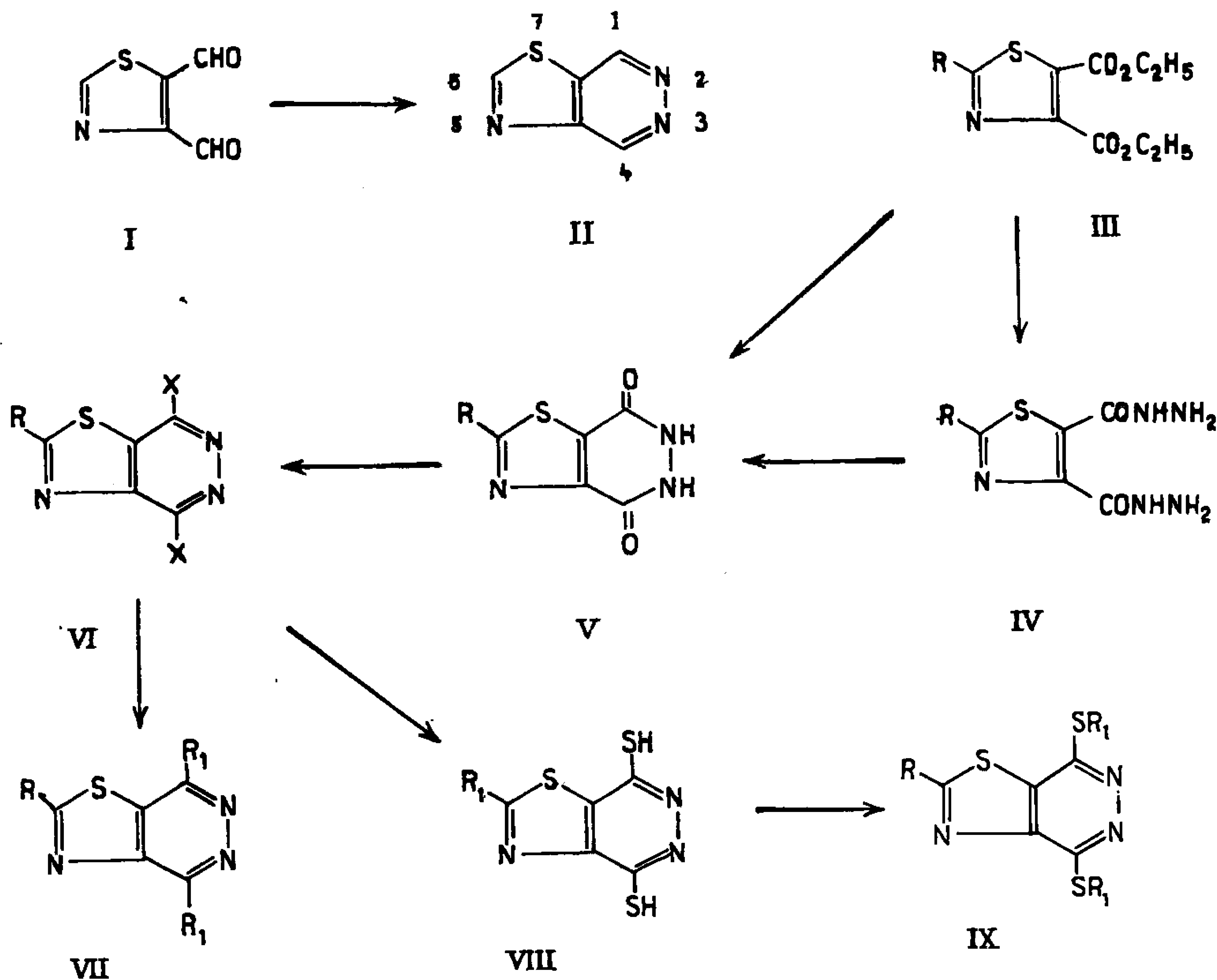
Synthèse de la thiazolo-(4.5-*d*) pyridazine, de dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines et de thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines substituées en 1, 4 et 6.

Les thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines ont été peu étudiées : on connaît seulement quelques dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines [(1), (2), (3)] et quelques mercapto-thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines [(4), (5), (6)]. La thiazolo-(4.5-*d*) pyridazine (II) est préparée par cyclisation du diformyl-4.5 thiazole (I) avec l'hydrazine dans l'éthanol à la température ordinaire; cristaux blancs, F 202°, soluble dans l'acétone, sublimable à 170° sous 0,1 mm. Analyse : $C_5H_3N_3S$, calculé %, C 43,80; H 2,22; N 30,65; S 23,84; trouvé %, C 43,97; H 2,38; N 30,72; S 23,85. Le dialdéhyde (I) est obtenu par réduction à l'aide de l'hydrure de diisobutylaluminium du dicyano-4.5 thiazole; aiguilles jaunes, F 66°. Analyse : $C_5H_3NO_2S$, calculé %, C 42,56; H 2,14; N 9,93; S 22,69; trouvé %, C 42,82; H 2,30; N 10,07; S 22,58; spectre infrarouge (Nujol) : deux bandes CO à 1665 et 1710 cm^{-1}. La réaction de réduction est incomplète et fournit aussi le formyl-4 (ou -5) cyano-5 (ou -4) thiazole qui est séparé de (I) par sublimation fractionnée; cristaux blancs, F 108°. Analyse : $C_5H_2N_2OS$, calculé %, C 43,49; H 1,46; N 20,29; S 23,17; trouvé %, C 43,77; H 1,54; N 20,22; S 23,02. Spectre infrarouge (K Br) : bande CN à 2 235 cm^{-1} et bande CO à 1705 cm^{-1}. Spectre de R. M. N. (CD CL_3) : un singulet à 9,11 p.p.m. (proton en 2) et un singulet à 10,22 p.p.m. (proton aldéhydrique).

Les thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines substituées en 6 par des radicaux aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques sont accessibles par déshalogénation catalytique des dichloro-1.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines (VI, X = Cl); ainsi la dichloro-1.4 α-thiényl-6 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazine est réduite sous 100 kg d'hydrogène à 100° en présence de palladium sur charbon, en α-thiényl-6 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazine, cristaux jaunes, F 194°, soluble dans l'éthanol. Analyse : $C_9H_5N_3S_2$, calculé %, C 49,32; H 2,30; trouvé %, C 49,60; H 2,55. Les thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines substituées en 1, 4 et 6 (VII) peuvent être synthétisées à partir de diesters d'acides thiazole-dicarboxyliques-4.5 (III) qui résultent de la cyclisation de thioamides avec le chloroxalacétate d'éthyle : éthyl-2 dicarbéthoxy-4.5 thiazole, huile jaune, $É_2$ 155° (analyse : $C_{11}H_{15}NO_4S$, calculé %, C 51,36; H 5,88; S 12,44; trouvé %, C 51,20; H 5,88; S 12,54); α-furyl-2 dicarbéthoxy-4.5 thiazole, cristaux blancs, F 85° (analyse : $C_{13}H_{13}NO_5S$, calculé %, C 52,88; H 4,44; S 10,84; trouvé %, C 53,03; H 4,22; S 10,62);

α-thiényl-2 dicarbéthoxy-4.5 thiazole, cristaux blancs, F 70° (analyse : $C_{13}H_{13}NO_4S_2$, calculé %, C 50,16; H 4,21; S 20,56; trouvé %, C 49,97; H 4,15; S 20,39); β-thiényl-2 dicarbéthoxy-4.5 thiazole, cristaux blancs, F 70° (analyse, trouvé %, C 50,11; H 4,33; S 20,78).

Par chauffage au reflux dans les alcools ou dans la pyridine, les diesters (III) sont transformés en dihydrazides (IV) : dihydrazide de l'éthyl-2 dicarboxy-4.5 thiazole, F 167° (analyse : $C_7H_{11}N_5O_2S$, calculé %, C 36,68; H 4,84; N 30,56; trouvé %, C 36,81; H 4,84; N 30,53); dihydrazide de l'α-furyl-2 dicarboxy-4.5 thiazole, F 252° (analyse : $C_9H_9N_5O_3S$, calculé %, C 40,45; H 3,40; N 26,21; trouvé %, C 40,57; H 3,60; N 26,11); dihydrazide de l'α-thiényl-2 dicarboxy-4.5 thiazole, F 253° (analyse : $C_9H_9N_5O_2S_2$, calculé %, C 38,17; H 3,20; S 22,60; trouvé %, C 38,31; H 3,21; S 22,52).



Les dioxo-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines (V) sont obtenues par condensation des diesters (III) avec l'hydrazine ou par cyclisation des dihydrazides (IV) dans l'acide acétique : pour R = H, F 350° (analyse : $C_5H_3N_3O_2S$, calculé %, C 35,51; H 1,79; N 24,85; trouvé %, C 35,70; H 1,90; N 24,61); pour R = éthyle, F 280° (analyse : $C_7H_7N_3O_2S$, calculé %, C 42,64; H 3,58; N 21,32; trouvé %, C 42,67; H 3,33; N 20,95); pour R = α-furyle, F 385° (analyse : $C_9H_5N_3O_3S$, calculé %, C 45,97; H 2,14; N 17,87; trouvé %, C 44,91; H 2,43; N 17,55); pour R = β-thiényle,

F 330° (analyse : $C_9H_5N_3O_2S_2$, calculé %, C 43,04; H 2,01; N 16,73; trouvé %, C 43,15; H 2,14; N 16,50). L'halogénation des diones (V) par l'oxychlorure et l'oxybromure de phosphore conduit aux dichloro-1.4 et dibromo-1.4 thiazolopyridazines suivantes (VI, X = Cl et Br) : dichloro-1.4 thiazolopyridazine, F 172°; dibromo-1.4 thiazolopyridazine, F 226°; dichloro-1.4 éthyl-6 thiazolopyridazine, F 63°; dibromo-1.4 phényl-6 thiazolopyridazine, F 196°; dichloro-1.4 α-furyl-6 thiazolopyridazine, F 185°; dibromo-1.4 α-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 195° et dichloro-1.4 β-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 212°. Par réaction d'échange entre les dichloro-1.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines et l'acide iodhydrique, on aboutit aux diiodo-1.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines (VI, X = I) : diiodo-1.4 phényl-6 thiazolopyridazine, F 197°; diiodo-1.4 α-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 205° et diiodo-1.4 β-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 210°.

L'attaque nucléophile des dérivés halogénés (VI) par les alcoolates de sodium fournit les dialcoxy-1.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines suivantes (VII): diméthoxy-1.4 méthyl-6 thiazolopyridazine, F 169°; diéthoxy-1.4 phényl-6 thiazolopyridazine, F 156°; diéthoxy-1.4 α-furyl-6 thiazolopyridazine, F 176°; diméthoxy-1.4 α-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 197° et diéthoxy-1.4 β-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 171°. Les dithio-1.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines (VIII) sont préparées par chauffage des dérivés dichlorés (VI) avec des solutions alcooliques de thiourée : dithio-1.4 thiazolopyridazine, F 275°; dithio-1.4 éthyl-6 thiazolopyridazine, F 250°; dithio-1.4 α-furyl-6 thiazolopyridazine, F 270°; dithio-1.4 α-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 288° et dithio-1.4 β-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 281°. Les dérivés (VIII) se prêtent à des réactions de condensation avec divers réactifs : sulfates de méthyle ou d'éthyle, chlorure de benzyle, acide monochloracétique et acrylonitrile aboutissant à une série de dithio-1.4 thiazolo-(4.5-*d*) pyridazines (IX) : diméthylthio-1.4 phényl-6 thiozolopyridazine, F 196°; diéthylthio-1.4 α-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 133°; diméthylthio-1.4 α-furyl-6 thiazolopyridazine, F 183°; dibenzylthio-1.4 phényl-6 thiazolopyridazine, F 159°; dibenzylthio-1.4 β-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 175°; dicarboxyméthylthio-1.4 α-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 127° et bis-α-cyano-éthylthio-1.4 β-thiényl-6 thiazolopyridazine, F 147°.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) S. C. Childress et R. L. Mc Kee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3862.
(2) T. S. Gardner, F. A. Smith, E. Wenis et J. Lee, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 530.
(3) E. H. Huntress et K. Pfister, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2167.
(4) J. Kinugawa, M. Ochiai et H. Yamamoto, *Yakugaku Zasshi*, 83, 1963, p. 767.
(5) T. Kuraishi et R. N. Castle, *J. Heterocyclic Chem.*, 1, 1964, p. 42.
(6) A. Pollak et M. Tisler, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1323.
(7) T. P. Sycheva et I. V. Lebedeva, *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 29, 1959, p. 1106.

(*École Nationale de Médecine et Pharmacie, 1, rue Vaubenard, Caen, Calvados.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlore sur l'isonitrosoacétone et comportement de quelques oximes de chlorure d'acide carboxylique.* Note (*) de MM. **Joseph Armand**, **Jean-Paul Guetté** et Mlle **Françoise Valentini**, présentée par M. Georges Champetier.

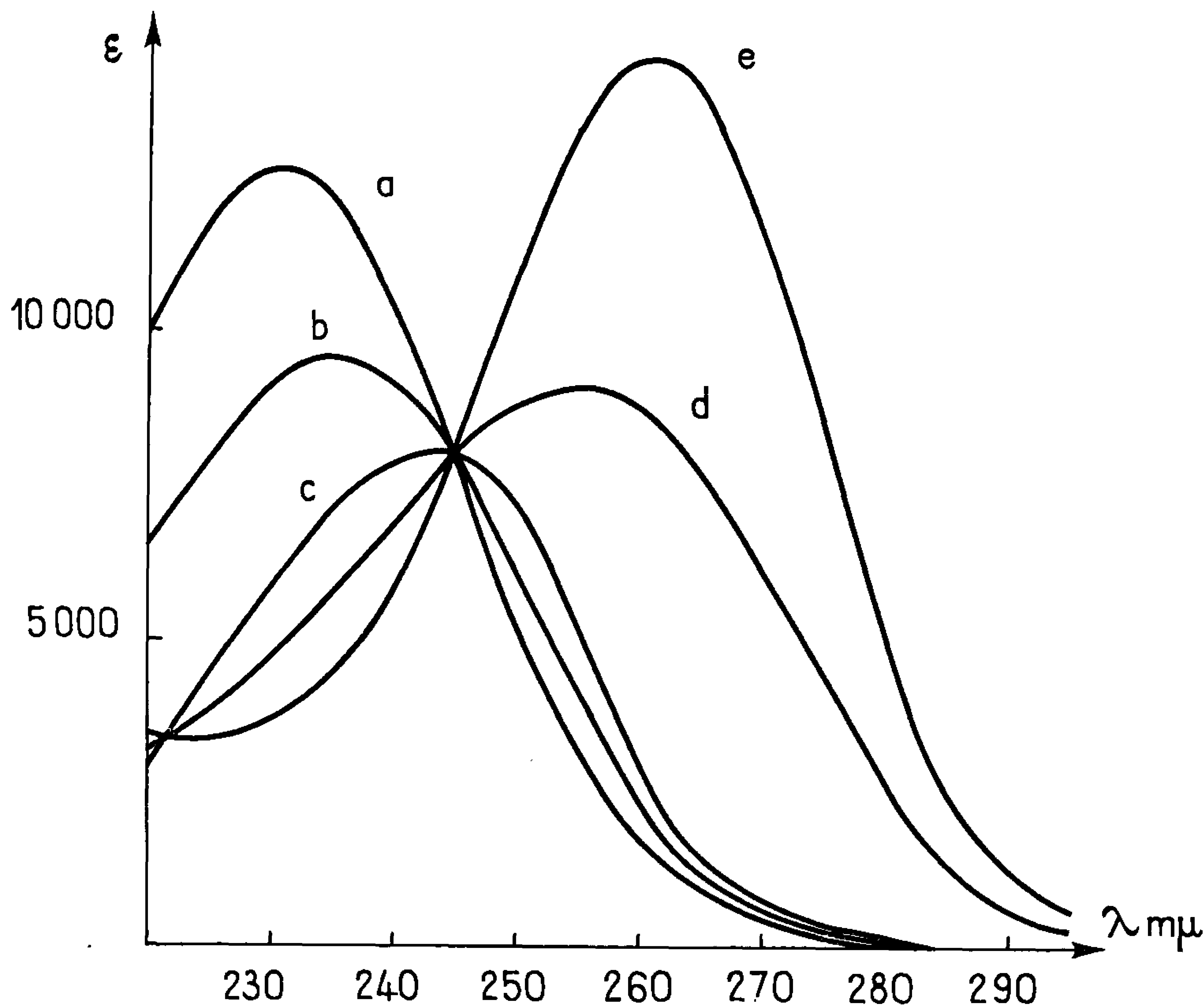
Par action du chlore sur l'isonitrosoacétone dans $CHCl_3$ on obtient $CH_2ClCOC(NOH)H$ comme le prouve la R. M. N. $C_2H_5OOCC(NOH)Cl$ et $CH_3C(NOH)C(NOH)Cl$ donnent un équilibre avec les oxydes de nitrile correspondants analogues à ceux étudiés antérieurement [(1), (2)], $CH_3COC(NOH)Cl$ fournit directement le diacétylfuroxane, même en solution diluée.

1. Action de Cl_2 sur $CH_3COC(NOH)H$. — Dans une publication précédente (2) nous avions admis, nous appuyant sur les travaux d'autres auteurs [(3), (4)], que la chloration de l'isonitrosoacétone dans le chloroforme, permet d'obtenir $CH_3COC(NOH)Cl$. En fait le produit qu'on isole correspond à la formule $CH_2ClCOC(NOH)H$ comme nous le verrons et les propriétés (pK; spectres ultraviolets, etc.) que nous avions décrites précédemment (2) doivent être attribuées à ce dernier composé (de même pour la dioxime correspondante). En effet, en nitrosant la chloracétone (5), on obtient un composé (I) différent de celui obtenu (II) par chloration de $CH_3COC(NOH)H$ dans $CHCl_3$. L'analyse des composés correspondant à la formule brute $C_3H_4ClNO_2$ on pouvait s'attendre à avoir $CH_2ClCOC(NOH)H$, $CH_3COC(NOH)Cl$ ou des isomères de l'un d'entre eux. (I) et (II) ont des points de fusion voisins (105 et 100°). Les spectres infrarouges (6) de (I) et (II) ne permettent pas de conclure sur leur structure respective : en effet, on note dans les deux spectres des absorptions vers 1360-1365 cm^{-1} qu'on peut attribuer à la vibration de méthyles; les absorptions des groupes $-OH$ ($\lambda = 3{,}20\ \mu$), $-C{=}O$ ($\lambda = 5{,}95\ \mu$) et $-N-O-$ ($\lambda = 9{,}85\ \mu$) sont pratiquement identiques pour les deux composés. Par contre, les spectres R.M.N., (6) de (I) et (II) sont différents : pour (I), le proton de l'hydroxyle résonne à 8,70 p. p. m. et l'on observe trois protons (singulet) à 2,44 p. p. m. correspondant à $\underline{CH_3}CO$; pour (II) on note un signal assez large à 8,45 p. p. m. (OH), un proton à 7,58 p. p. m. $\left(\begin{matrix}-CH\\ \Vert\\ N-\end{matrix}\right)$ et un singulet (deux protons) à 4,50 p. p. m. En conclusion on peut affirmer que (I) est $CH_3COC(NOH)Cl$ et (II) $CH_2ClCOC(NOH)H$. Les deux oximes s'obtiennent par le mode opératoire de Ponzio et Charrier (5).

Nous décrirons plus loin les propriétés de (I) et de son oxime. Résumons celles de (II) et de son oxime décrites antérieurement : (II) est un acide faible (pK 7,9) perdant son chlore en milieu alcalin et dont le spectre ultraviolet est proche de celui de l'isonitrosoacétone; son oxime a un spectre ultraviolet (HCl 0,1 N, $\lambda_{max} = 233\ m\mu$, $\varepsilon = 14\,000$) évoluant avec

le temps d'une façon sensible dès pH 4 et d'autant plus rapidement que le pH est plus élevé. Ceci est dû à une hydrolyse en $CH_2OHC(NOH)C(NOH)H$ (pK à 21° et $\mu \sim 0{,}05$: 9,3 ± 0,05) dont nous avons isolé un sel de nickel.

2. COMPORTEMENT DE QUELQUES OXIMES DE CHLORURE D'ACIDE (sur le même sujet, *voir* [1] et [2])]. — *a*. HOOCC(NOH)Cl *et* $C_2H_5OOCC(NOH)Cl$. — L'acide carboxylique préparé par la méthode de Houben et Kaufmann [7] présente un spectre ultraviolet dans HCl 2 N ($\lambda_{max} = 223$ mμ, ε = 5 500) qui se modifie par élévation de pH par suite de l'ionisation ($^-OOCC(NOH)Cl$:



Spectres de $CH_3C(NOH)C(NOH)Cl$.
a, HCl 0,1 N; *b*, pH 2,55, NaCl 0,1 M;
c, pH 4,50; *d*, pH 8,85; *e*, pH 11,2 extrapolé au temps zéro.

$\lambda_{max} = 211$ mμ, ε = 4 500). Ceci permet de mesurer le pK par spectrophotométrie : pK = 1,50 ± 0,05 à 21° et $\mu \sim 0{,}4$; l'effet global (inductif et mésomère) du groupe —C(NOH)Cl est important puisqu'il y a un abaissement de près de 2,5 unités par rapport au pK de HCOOH. L'ion se décompose rapidement par élévation de pH, ce qui ne permet pas de mettre en évidence un équilibre éventuel entre cet ion et l'oxyde de nitrile $^-OOC—C\equiv N \rightarrow O$. L'ester éthylique [8] présente le comportement habituel des dérivés RC(NOH)X : il y en effet perte d'un Cl^- à pH 5 et la solution à ce pH, acidifiée à pH 1 par HCl, donne le même spectre que

celui obtenu directement dans HCl 0,2 N. Le spectre à pH 1 est celui de $C_2H_5OOCC(NOH)Cl$ ($\lambda_{max} = 225$ mμ, $\varepsilon = 6\,300$) et le spectre à pH 5 celui de $C_2H_5OOCC{\equiv}N{\rightarrow}O$ ($\lambda_{max} = 232$ mμ $\varepsilon = 3\,000$). La constante K de l'équilibre entre ces deux composés est de $9.10^{-7}\,M^2$ (21°; $\mu \sim 0,1$). C'est de loin la plus faible obtenue jusqu'à maintenant dans la série des dérivés RC(NOH)X.

b. $CH_3COC(NOH)Cl$. — Obtenue par nitrosation de la chloracétone ([8]), elle donne dans HCl 0,1 N un spectre ($\lambda_{max} = 234$ mμ, $\varepsilon = 7\,700$) qui se modifie avec le temps quand on augmente le pH et ceci d'autant plus rapidement que le pH est plus élevé (à pH 3 le changement est instantané). A pH 7 par exemple on obtient un spectre ayant un maximum à 303 mμ; l'acidification de cette solution à pH 1 donne un spectre avec un maximum à 266 mμ; la solution remise à pH 7 redonne le spectre initial : il y a donc transformation réversible. A pH 4,6 on obtient directement le spectre à 266 mμ et après alcalinisation celui à 303 mμ, la hauteur de ce spectre étant toutefois moins grande que celle du spectre de la solution à pH 7.

Le spectre de $\lambda_{max} = 266$ mμ est celui du diacétylfuroxane (III); en effet le diacétylfuroxane ([9]) mis en solution dans CH_3OH ($c = 10^{-2}$ M) présente après dilution de 100 fois dans des solutions tamponnées à différents pH les mêmes phénomènes que ci-dessus. De pH 1 à 4 on observe le spectre de (III) ($\lambda = 266$ mμ, $\varepsilon = 5\,700$) très voisin de celui décrit ([10]) dans l'éthanol à 95 %; au-dessus de pH 7 on obtient un spectre présentant un maximum à 303 mμ ($\varepsilon = 10\,500$). Entre pH 4 et 7 on a un faisceau de spectres passant par des points isobestiques et montrant qu'il y a un équilibre entre (III) et le composé de $\lambda_{max} = 303$ mμ. Nous pensons que ce dernier est le monoion de l'acide diacétylméthazonique :



$$CH_3COC(NOH)C(NO_2^-)COCH_3 \quad (IV),$$

car d'une part il est connu ([10]) que les furoxanes donnent les ions méthazonates en milieu alcalin, ceci d'une façon réversible, et d'autre part il faut un OH^- par mole de (III) pour obtenir le spectre de (IV). La vitesse de transformation (III) → (IV) est beaucoup plus élevée que dans le cas du diméthylfuroxane ([10]).

En conclusion on peut admettre que $CH_3COC(NOH)Cl$ donne $CH_3COC{\equiv}N \rightarrow O$ qui, très réactif, se dimérise rapidement en (III), ce dernier étant en équilibre avec (IV). Le pour-cent de [(III) + (IV)] formé varie avec le pH : au-dessous de pH 3 il est de moins de 20 % par suite d'une réaction concurrente de décomposition, à l'étude; il croît de pH 3 à 5 (75 % environ), reste stationnaire jusqu'à pH 7 et décroît ensuite. Il est à noter que la tendance à la dimérisation de cet oxyde de nitrile est la plus élevée que nous ayons rencontrée; en effet, aux concentrations où l'on opère ($c = 10^{-4}$ M) nous avions toujours pu, jusqu'alors, tracer le spectre de l'oxyde de nitrile $RC{\equiv}N \rightarrow O$ [$R{=}CH_3$, C_6H_5, HC(NOH), C_6H_5CO, $C_6H_5C(NOH)$].

c. $CH_3C(NOH)C(NOH)Cl$. — Obtenu par action de NH_2OH sur $CH_3COC(NOH)Cl$ [3] il présente, dans HCl 0,1 N un maximum à 231 mμ (spectre *a*). A pH 4 ($c = 10^{-4}$ M) on a le spectre de $CH_3C(NOH)C{\equiv}N \rightarrow O$ (spectre *c*) puisque $AgNO_3$ précipite un ion Cl^- et l'acidification par HCl à pH 1 redonne le spectre *a*. On obtient pour K une valeur sensiblement constante, $K = 2,8 \pm 0,2.10^{-5}$ M^2 à 21° et $\mu \sim 0,15$. Avec l'antichloroglyoxime on avait $K = 1,2.10^{-5}$ M^2 ce qui semble montrer que le remplacement de H par CH_3 provoque une légère diminution de la stabilité de l'ion $RC(NOH)C(NO^-)Cl$. A pH $> 7,5$ le spectre ultraviolet en solution aqueuse ($c = 10^{-4}$ M) change quand on augmente le pH (*figure*). Cela correspond à l'équilibre entre $CH_3C(NOH)C{\equiv}N \rightarrow O$ et son ion. Le spectre de l'ion $CH_3C(NO^-)C{\equiv}N \rightarrow O$ (spectre *e*) décroît sensiblement à la longue à pH > 11. Le pK mesuré par spectrophotométrie est de $8,8 \pm 0,1$ à 21° et $\mu \sim 0,05$; le pK de $CH_3C(NOH)H$ étant de l'ordre de 12,5 on voit que l'effet global (inductif + mésomère) du groupe $—C{\equiv}N \rightarrow O$ provoque un abaissement du pK de plus de 3,5 unités.

Remarque. — Ungnade et coll. [10] ont donné comme valeur du pK de $CH_3C(NOH)C(NOH)Cl$, 2,57 après mesure de l'acidité de solutions aqueuses de ce composé : cette valeur ne peut pas être le pK puisque l'ion est décomposé en grande majorité en oxyde de nitrile et Cl^-.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

(1) ARMAND, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 882-888.

(2) SOUCHAY, ARMAND et VALENTINI, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 985.

(3) PONZIO et CHARRIER, *Gazz. Chim. Ital.*, 37, n° II, 1907, p. 68.

(4) CLAISEN et MANASSE, *Liebigs Annalen*, 274, 1893, p. 97.

(5) HESSE et KREHBIEL, *Liebigs Annalen*, 88, 1955, p. 132.

(6) Les spectres infrarouges ont été mesurés en pastilles de KBr sur un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » modèle 125. Les spectres R. M. N. ont été obtenus sur un appareil « H. A. 100 Varian » en utilisant $CDCl_3$ comme solvant et le T. M. S. comme référence interne.

(7) HOUBEN et KAUFFMANN, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 2834.

(8) SKINNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 738.

(9) UNGNADE et KISSINGER, *J. Org. Chem.*, 1959, p. 668.

(10) UNGNADE et KISSINGER, *Tetrahedron*, 19, suppl. I, 1963, p. 143-154.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Chimie des Hormones, Collège de France, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des arylidène-camphres.* Note (*) de MM. **Jean Sotiropoulos** et **Pierre Bédos**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin de préciser la structure des arylidène-camphres nous avons examiné pour cinq d'entre eux les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge ainsi que leur dichroïsme circulaire.

Le benzylidène-camphre (I), ses dérivés *o*-chloré (II), dichloré-2.4 (III), *p*-chloré (IV) et le diphénylméthylène-camphre (V) ont été préparés à partir du *d*-camphre par une méthode analogue à celle qui a été utilisée par Haller et coll. [(1), (2)] pour la préparation des composés (I), (II), (IV) et (V).

Les constantes physiques (point de fusion et pouvoir rotatoire) de nos échantillons concordent avec celles des produits décrits par ces auteurs. A notre connaissance, le produit (III) n'avait pas encore été préparé [F 78°; $[\alpha]_D + 285°$ (dioxane)].

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge, enregistrés sur un spectrophotomètre « Beckman I. R. 8 », avec des solutions dans le tétrachlorure de carbone (concentration M/5, épaisseur de cuve 0,1 mm) indiquent, pour tous cesproduits, la présence de deux bandes intenses dans la région 1800-1500 cm^{-1} :

	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).
$\nu_{C=O}$	1726	1730	1732	1730	1720
$\nu_{C=C}$	1643	1646	1644	1646	1613

On remarque le déplacement de la bande $\nu_{C=O}$ du camphre (1741 cm^{-1}) vers les basses fréquences dû à l'effet de conjugaison.

Les spectres ultraviolets montrent que ces produits présentent au moins trois bandes d'absorption, alors que Haller et Lucas (3), ainsi que Lowry et French (4), avaient observé une seule bande.

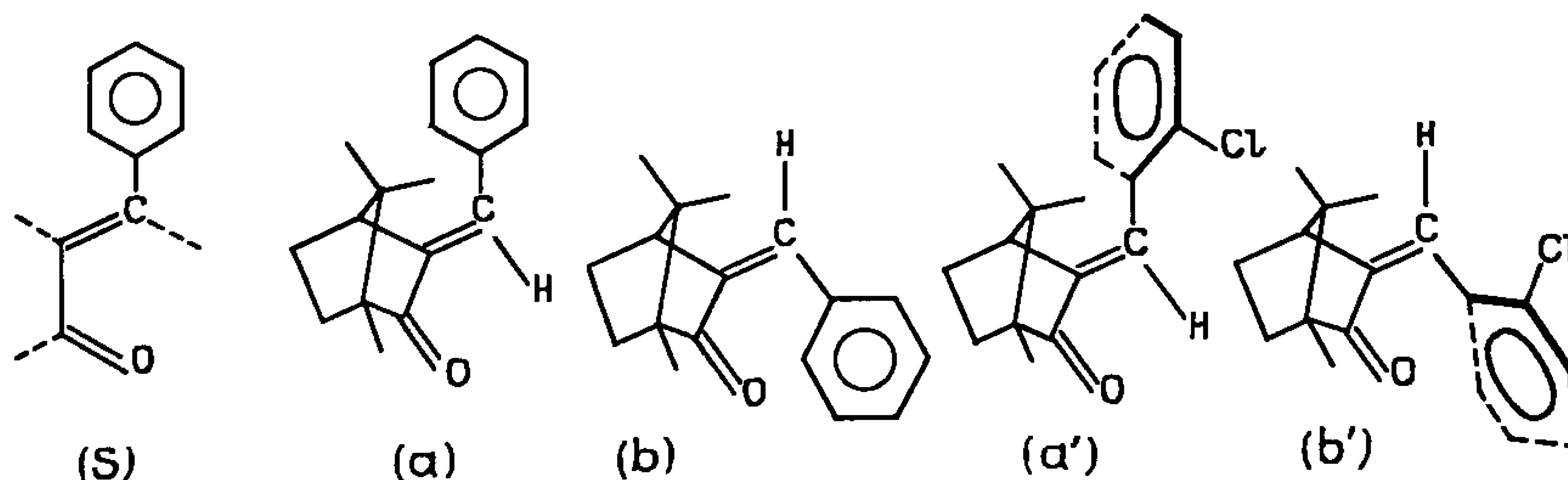
On remarque dans la plupart des cas une bande de faible intensité vers 345-350 nm due à la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Une deuxième bande, beaucoup plus intense, apparaît vers 290 nm pouvant être attribuée à une excitation d'électrons π où les électrons du noyau aromatique participeraient avec plus ou moins d'intensité (T. E.).

Enfin, vers 225-235 nm on note une bande due probablement à l'excitation locale des électrons du noyau aromatique (L. E.).

	Dans le dioxane.				Dans l'alcool.	
	$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$			
	λ (nm).	ε.	λ.	ε.	λ.	ε.
(I) Benzylidène-camphre	345	170	292	23 000	225	7 500
(II) *o*-chlorobenzylidène-camphre	347	125	282	16 000	228	9 500
(III) Dichloro-2.4 benzylidène-camphre.	348	170	286	19 000	232	7 600
(IV) *p*-chlorobenzylidène-camphre	345	190	293	26 000	225	9 250
(V) Diphénylméthylène-camphre	371	275	295	12 500	227	13 500

La forte intensité de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ des produits (I) et (IV) montre que, dans ces produits, les divers éléments du système conjugué S sont dans le même plan que le noyau aromatique ou dans une orientation très proche de la coplanéité permettant ainsi aux électrons π de ce noyau de participer à la conjugaison.



Théoriquement, les deux formes (*a*) et (*b*) sont possibles, mais stériquement la forme (*b*) est à écarter; en effet, les modèles moléculaires, ainsi que la considération des rayons de Van der Walls, montrent que dans la forme (*b*) le noyau aromatique ne peut pas être coplanaire avec le reste du système conjugué. On doit donc adopter la forme (*a*) pour les produits (I) et (IV).

En ce qui concerne les spectres des produits (II) et (III) (*o*-substitués), on remarque que la bande due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ subit une modification en intensité (diminution de ε) et en position (glissement hypsochrome) dus vraisemblablement à une déformation du système conjugué [5].

Tenant compte de la rigidité du noyau du camphre, on est amené à penser que la déformation a lieu au niveau de la liaison du carbone éthylénique exocyclique avec le carbone aromatique, le noyau phényl *o*-chloré prenant une orientation compatible avec son encombrement par torsion de cette liaison. Dans ce cas, les deux formes (*a'*) et (*b'*) pourraient être envisagées. Toutefois, la forme (*a'*) est plus probable car elle est en accord avec le spectre infrarouge. En effet, nous avons vu que les fréquences $\nu_{C=C}$ pour le *p*-chlorobenzylidène-camphre de forme (*a*) et l'*o*-chlorobenzylidène-camphre sont identiques, ce qui semble impliquer pour ce dernier, comme pour le dérivé parachloré, une même disposition des différents groupements autour de la double liaison.

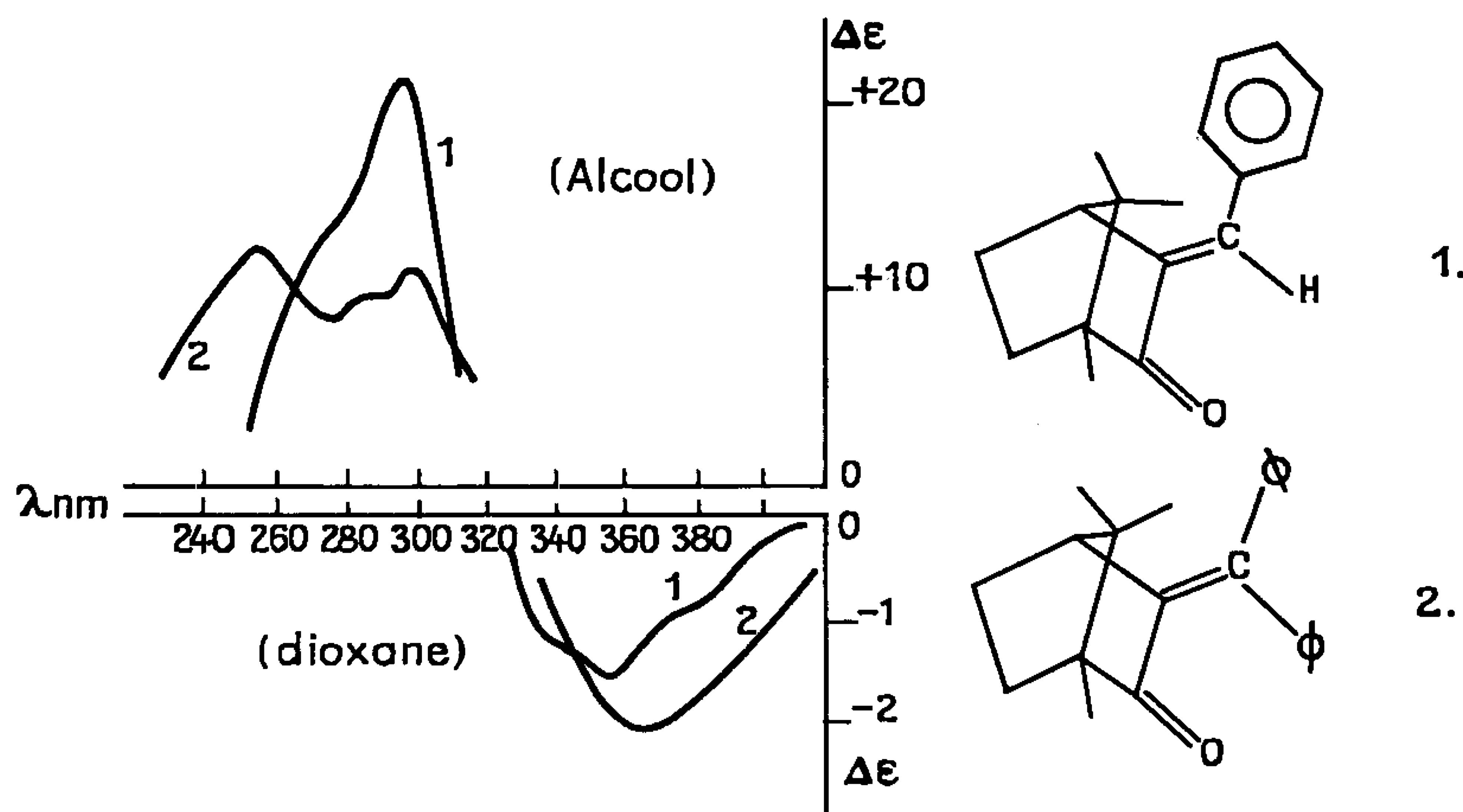
On devrait donc ici adopter la forme (*a'*) pour les dérivés *o*-substitués [(II) et (III)].

Enfin pour le diphénylméthylène-camphre la faible intensité ($\varepsilon = 12\,500$) de la bande relative à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ indique qu'aucun des deux groupements phényl ne participe à la conjugaison; les plans des noyaux aromatiques ne semblent pas coïncider avec le plan du système conjugué.

Le dichroïsme circulaire, déterminé au moyen du dichrographe « Roussel-Jouan », montre, pour tous ces produits issus du *d*-camphre, l'existence d'un

dichroïsme négatif dans la bande d'absorption due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ suivi d'un dichroïsme positif dans la bande de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tous ces produits, excepté le diphénylméthylène-camphre (V) présentent des courbes dichroïques analogues (courbe type 1).



La présence d'un substituant dans le noyau aromatique assez éloigné du groupe carbonyle ne semble pas, dans les arylidène-camphre (II), (III) et (IV), avoir une influence sur le dichroïsme des deux bandes d'absorption.

On peut donc supposer que le sens de la déformation imposée au système conjugué S par la rigidité du noyau du camphre demeure identique dans les arylidène-camphres (I), (II), (III) et (IV).

Par contre, on doit remarquer que, dans le diphénylméthylène-camphre, la présence de deux noyaux phényl modifie, de façon sensible, l'intensité et la forme de la courbe dichroïque relative à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (courbe 2). Cette modification est attribuable à une déformation plus profonde qui reste à préciser.

D'autre part, la bande dichroïque de la transition $n \rightarrow \pi^*$ a perdu complètement sa structure fine et cela ne peut être dû qu'à la présence d'un des noyaux aromatiques au voisinage immédiat du carbonyle.

Cette étude est poursuivie dans le but de préciser l'influence sur le dichroïsme circulaire des substituants introduits dans le noyau aromatique à proximité du groupement carbonyle [dérivés du produit (V)].

(*) Séance du 7 novembre 1966.

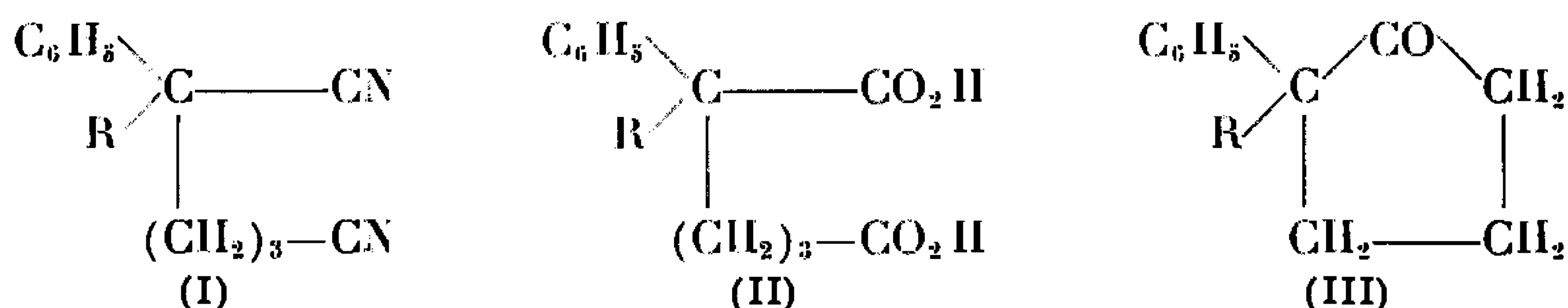
(1) CORNUBERT, *Le camphre et ses dérivés*, Masson, Paris, 1933, p. 153.
(2) HALLER, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 971.
(3) HALLER et LUCAS, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 45.
(4) LOWRY et FRENCH, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1921.
(5) M. S. NEWMAN, *Steric effects in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1956, p. 481-490.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

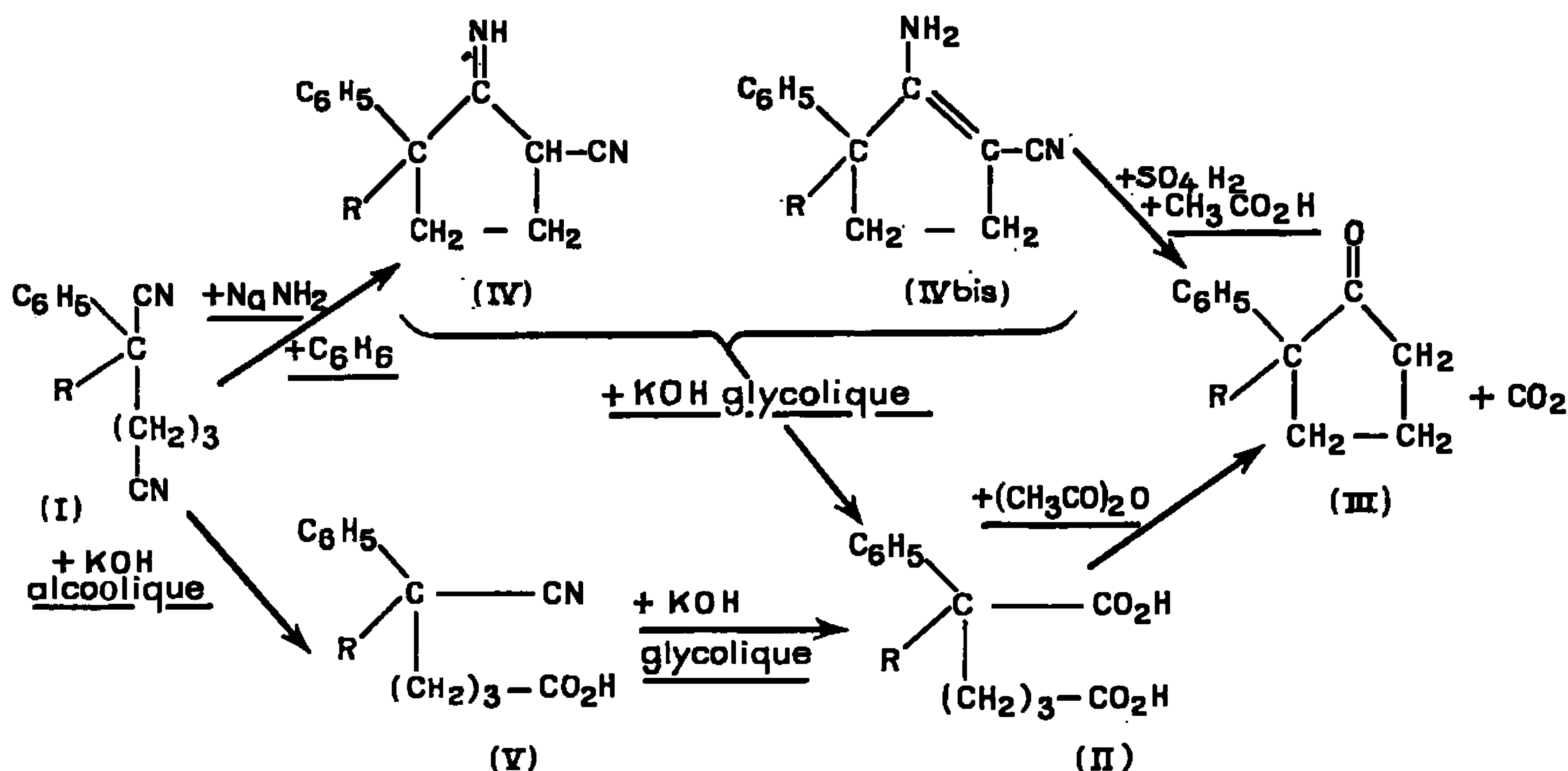
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux acides adipiques α-phénylés α-substitués et les cyclopentanones correspondantes.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Jacques Rabadeux**, présentée par M. Georges Champetier.

Description de quatre nouveaux diacides du type adipique α, α-disubstitué, les acides α-phényladipiques α-éthylé, α-*n*-propylé, α-*n*-pentylé et α-phénoéthylé ainsi que des cyclopentanones correspondantes.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons donné une méthode de préparation des dinitriles du type (I) qu'on peut aisément transformer en diacides adipiques disubstitués du type (II) susceptibles à leur tour d'être décarboxylés en cyclopentanones (III) :



Nous rappelons que deux voies s'offrent pour réaliser ces transformations. Ou, comme il en a été le cas lors de la préparation de l'acide α, α-diphényladipique [([2]), ([3]), ([5]), ([6])] on cyclise les dinitriles (I) sous l'influence de $NaNH_2$ en milieu benzénique en les cyclopentanimines cyanées isomères (IV), qu'on isole avec d'excellents rendements sous forme cristallisée; celles-ci, qui ont vraisemblablement pour la plupart une structure d'énamines (IV *bis*), peuvent être ensuite directement saponifiées par la potasse glycolique en diacides (II). Ou bien, le dinitrile est saponifié en deux temps, d'abord par la potasse alcoolique, ce qui donne l'acide-nitrile (V), puis par la potasse glycolique pour aboutir au diacide (II) :

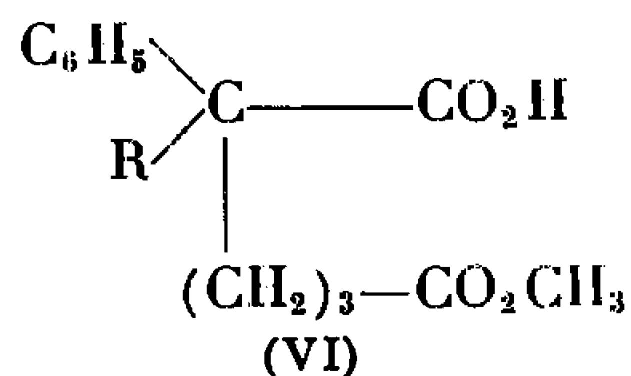


Les cyclopentanimines cyanées, qu'elles soient sous la forme (IV) ou (IV *bis*), traitées par l'acide sulfurique en milieu acétique sont assez rapidement hydrolysées avec décarboxylation en cyclopentanones α, α-disubstituées (III), si bien qu'au point de vue rendement la première voie est préférable. En effet, elle permet d'obtenir la cyclopentanone (III) à partir des portions cristallisées de la cyano-cyclopentanimine (IV) et en même temps d'isoler le diacide (II) par saponification glycolique des eaux mères de cristallisation de cette dernière.

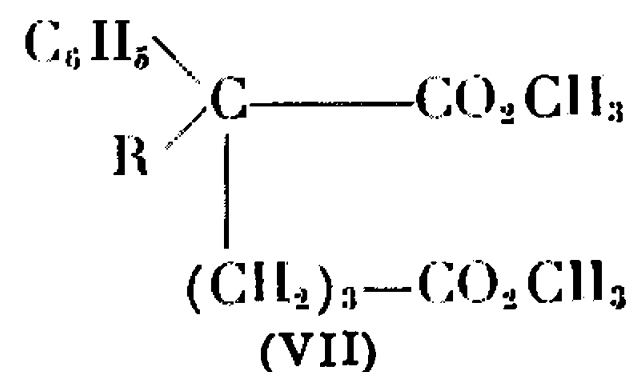
Il est à remarquer d'ailleurs qu'il est également possible d'obtenir des cyclopentanones (III) par décarboxylation en traitant à une température suffisamment élevée les diacides (II) par de l'anhydride acétique suivant une technique précédemment indiquée à propos de l'acide α, α-diphényladipique [3].

A partir des six dinitriles préparés précédemment [1], nous n'avions fait les transformations en diacides (II), puis en cyclopentanones (III) que dans deux cas : pour $R = n\text{-}C_3H_7$ et $R = C_6H_5\text{—}CH_2$. Dans le présent travail, nous avons réalisé ces passages pour les quatre autres termes, c'est-à-dire pour $R = n\text{-}C_4H_9$, $n\text{-}C_5H_{11}$, C_6H_{11} (cyclohexyle) et $C_6H_5\text{—}(CH_2)_2$. Nous avons également étendu l'obtention du diacide au cas de $R = C_2H_5$ dont le dinitrile (I) avait été préparé avant le début de ces recherches [4]. Toutefois dans le cas de $R = C_6H_{11}$, il ne nous a pas été possible d'isoler le diacide (II), mais seulement l'acide-nitrile (V) et la cyclopentanone (III).

De plus, chaque fois que nous avons pu obtenir les diacides, il nous a été aisé de préparer l'acide-ester méthylique de type (VI) ainsi que le diester diméthylique (VII)

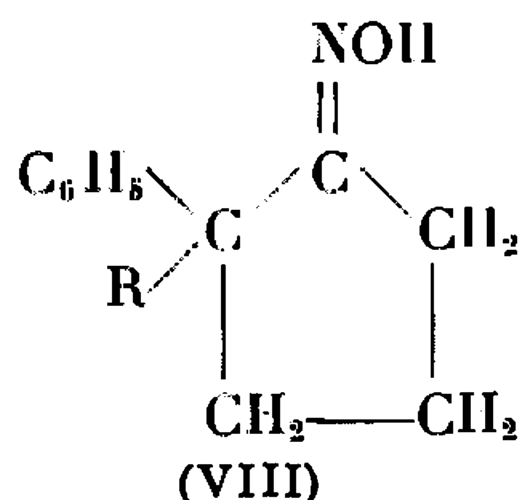


(VI)

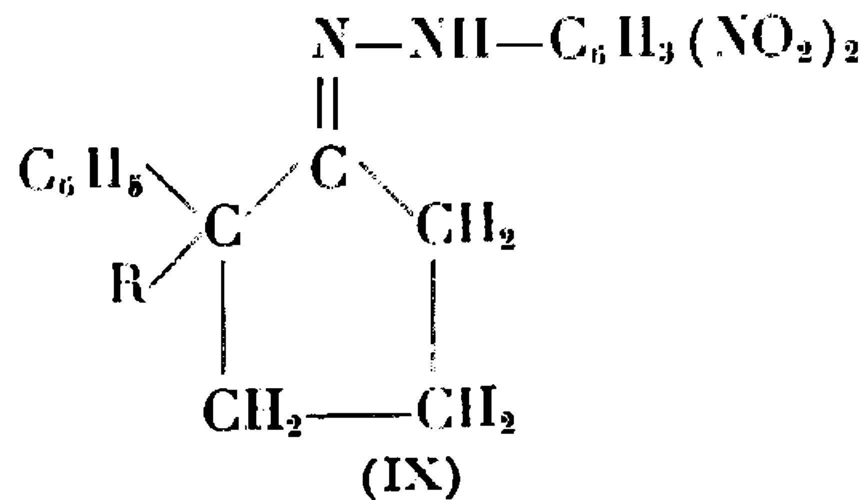


(VII)

En outre, plusieurs des cyclopentanones obtenues étant demeurées huileuses, nous avons, pour la totalité d'entre elles, aisément préparé, soit les oximes (VIII), soit les dinitro-2.4 phénylhydrazones (ou DNPH) (IX) correspondantes :



(VIII)



(IX)

On trouvera dans les tableaux I, II et III ci-après, les constantes des différentes substances nouvelles isolées ainsi que celles des oximes ou des

dinitrophénylhydrazones que nous avions préparées dans nos publications antérieures et que nous n'avions pas encore signalées.

TABLEAU I.

R.	Acides-nitriles (V). Formule brute.	F (°C).	Diacides (II). Formule brute.	F (°C).	Rdt % obtenu (à partir du dinitrile).
C_2H_5	$C_{14}H_{17}O_2N$	78	$C_{14}H_{18}O_4$	146	55
n-C_4H_9	$C_{16}H_{21}O_2N$	74	$C_{16}H_{22}O_4$	160	47
n-C_5H_{11}	–	–	$C_{17}H_{24}O_4$	142	50
C_6H_{11}	$C_{18}H_{23}O_2N$	125-126	–	–	–
C_6H_5-$(CH_2)_2$	$C_{20}H_{21}O_2N$	95	$C_{20}H_{22}O_4$	216	48

TABLEAU II.

R.	Esters méthyliques acides (VI). Formule brute.	F (°C).	Diesters diméthyliques (VII). Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).
C_2H_5	$C_{15}H_{20}O_4$	82	$C_{16}H_{22}O_4$	137/0,5	–
n-C_4H_9	$C_{17}H_{24}O_4$	68	$C_{18}H_{26}O_4$	–	54
n-C_5H_{11}	$C_{18}H_{26}O_4$	56	$C_{19}H_{28}O_4$	154/0,5	–
C_6H_5-$(CH_2)_2$	$C_{21}H_{24}O_4$	95	$C_{22}H_{26}O_4$	–	59

TABLEAU III.

R.	Cyclopentanones (III). Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Oximes (VIII). Formule brute.	F (°C).	D. N. P. H. (IX). Formule brute.	F (°C)
C_2H_5	$C_{13}H_{16}O$	149/23 (¹)	–	$C_{13}H_{17}ON$	84-85 (¹)	$C_{19}H_{20}O_4N_4$	162
n-C_3H_7	$C_{14}H_{18}O$	108/1 (¹)	–	$C_{14}H_{19}ON$	92	$C_{20}H_{22}O_4N_4$	126
n-C_4H_9	$C_{15}H_{20}O$	126/1,8	–	$C_{15}H_{21}ON$	83	$C_{21}H_{24}O_4N_4$	139
n-C_5H_{11}	$C_{16}H_{22}O$	120/0,8	–	$C_{16}H_{23}ON$	45	$C_{22}H_{26}O_4N_4$	122
C_6H_{11}	$C_{17}H_{22}O$	–	73	–	–	$C_{23}H_{22}O_4N_4$	168
C_6H_5-CH_2	$C_{18}H_{18}O$	145/0,6 (¹)	30-31 (¹)	$C_{18}H_{19}ON$	132	$C_{24}H_{22}O_4N_4$	157
C_6H_5-$(CH_2)_2$	$C_{19}H_{20}O$	160/0,4-0,5	100	$C_{19}H_{21}ON$	136	$C_{25}H_{24}O_4N_4$	135

(*) Séance du 7 novembre 1966.

(¹) F. Salmon-Legagneur et J. Rabadeux, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5524.
(²) F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 64; 239, 1954, p. 1809.
(³) F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 929.
(⁴) P. Nedenskov, W. Taub et D. Guisburg, *Acta chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1405.
(⁵) N. R. Easton et S. J. Nelson, *J. Amer. chem. Soc.*, 75, 1953, p. 640.
(⁶) S. S. Kulp, V. B. Fish et N. R. Easton, *J. Amer. chem. Soc.*, 85, 1963, p. 516; *Canad. J. chem.*, 43, 1965, p. 2512.

(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'acide phénylène ortho-diboronique.*
Note (*) de M. **René Clément**, présentée par M. Georges Champetier.

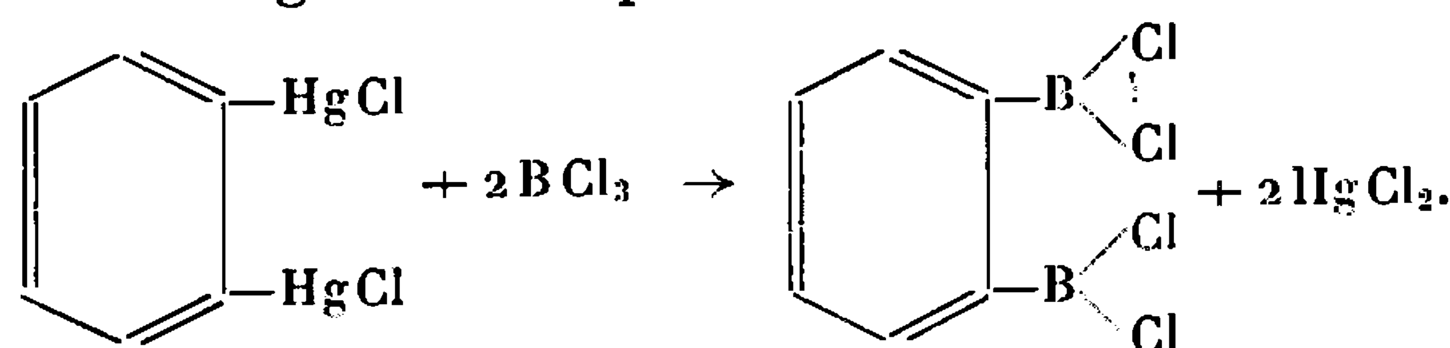
L'acide phénylène-*o*-diboronique, inaccessible par l'intermédiaire des dérivés orthodilithiens ou orthodimagnésiens, a été préparé avec succès par action du trichlorure de bore sur l'orthobischloromercuribenzène, suivie d'hydrolyse ménagée.

La synthèse des acides phénylène diboroniques ouvre une voie d'accès à une catégorie intéressante de composés macromoléculaires borés. Les acides diborés en position méta et para ont été préparés par l'intermédiaire des dérivés correspondants lithiens ou magnésiens [(1), (2)]. La synthèse du composé ortho sustitué s'est jusqu'ici heurtée à deux difficultés. L'accès aux dérivés lithiens ou magnésiens dimétallés en ortho est délicat, et la seule voie connue passe par l'intermédiaire du diphénylènedimercure (3). Mais l'obstacle principal réside dans le fait que l'action du borate de butyle normal sur le dérivé dilithien ou sur le dérivé dimagnésien conduit également à l'acide phénylboronique $C_6H_5—B(OH)_2$ et non au dérivé disubstitué (4). Nous avons obtenu un résultat semblable en remplaçant le borate de butyle par le borate de méthyle dans l'action sur le dilithien.

Les échecs constatés dans la préparation de l'acide orthodiboronique ne semblent donc pas liés à des considérations d'empêchement stérique. La cause semble être surtout l'instabilité prévisible du dérivé orthodiboronique, due à sa structure électronique.

Nous avons cherché à utiliser les organomercuriques, qui constituent dans certains cas un intermédiaire précieux et moins brutal de préparation des organoboriques. Nous avons réalisé la synthèse de l'orthobischloromercuribenzène par action du chlorure mercurique sur le diphénylènedimercure (3). En utilisant le diméthylformamide comme milieu réactionnel, nous avons pu améliorer la méthode proposée par Wittig et Bickelhaupt (3) et obtenir un rendement de 85 % en orthobischloromercuribenzène, F 350-352°. Très soluble dans le diméthylformamide il est précipité de sa solution par addition d'éthanol.

Le trichlorure de bore en excès est mis en contact avec le dimercurique en suspension dans le toluène, et le mélange chauffé 2 h à reflux en présence d'un réfrigérant à neige carbonique.

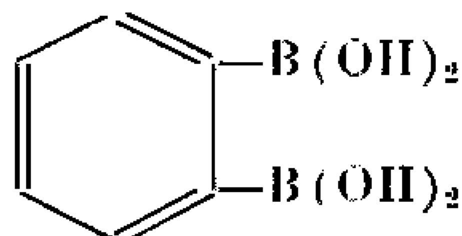


Après élimination du trichlorure de bore en excès, le produit brut est hydrolysé lentement par addition de glace pilée dans la solution toluénique,

refroidie à — 80°C. Après extraction à l'eau à température ambiante suivie d'une extraction à l'éther des solutions aqueuses, on obtient un mélange d'acide orthophénylène diboronique et d'acide phénylboronique. Le premier est purifié par recristallisation dans le toluène, bon solvant du second (R = 70 %). Le rendement est fortement abaissé en cas d'hydrolyse menée plus brutalement.

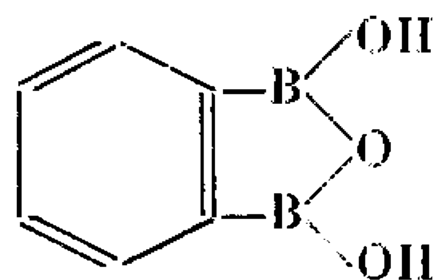
L'acide diboronique qui fond en capillaire à 104-105°, se décompose vers cette température pour donner un mélange de carbures polycycliques et d'acide phénylboronique, infusible à 400°. (La fusion ne peut être observée aux blocs Maquenne ou Kofler.) Cette instabilité de l'acide diboronique est observée également en cas d'hydrolyse brutale du chlorure correspondant, ou par traitement de l'acide par une solution alcaline même diluée (N/2), suivie d'acidification. Il y a dans tous ces cas production d'acide phénylboronique et d'une quantité variable de carbures cycliques à haut point de fusion. L'acide phénylboronique a été isolé et identifié par analyse élémentaire, point de fusion mélangé et spectre d'absorption infrarouge.

A la différence des acides phénylboroniques connus, il semble que l'acide orthodiboronique se présente uniquement sous la forme acide



stable à température ordinaire, très soluble dans l'eau et les solvants polaires.

Les tentatives faites pour isoler l'anhydride mixte



ou l'anhydride cyclique amènent la décomposition du produit.

L'analyse élémentaire et l'étude du spectre infrarouge confirment cette hypothèse.

Analyse élémentaire : calculé % pour l'acide $C_6H_8B_2O_4$, C 43,47; H 4,86; B 13,05; trouvé %, C 43,19; H 5,30; B 13,38.

Le spectre infrarouge révèle une bande OH très importante et l'on relève l'absence de bande dans la région caractéristique de la liaison anhydride située entre 14,20 et 14,50 μ ([5]). Le spectre développé entre 5 et 6 μ présente les raies spécifiques de la disubstitution ortho, avec deux pics importants à 5,10 et 5,36 μ et des pics plus faibles à 5,02, 5,17, 5,28 et 5,56 μ.

En dehors de ce domaine, on retrouve dans le spectre d'absorption toutes les bandes caractéristiques des liaisons B—O, B—C et B—φ, à des longueurs d'onde très voisines de celles des bandes analogues déjà observées sur le spectre de l'acide phénylboronique.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

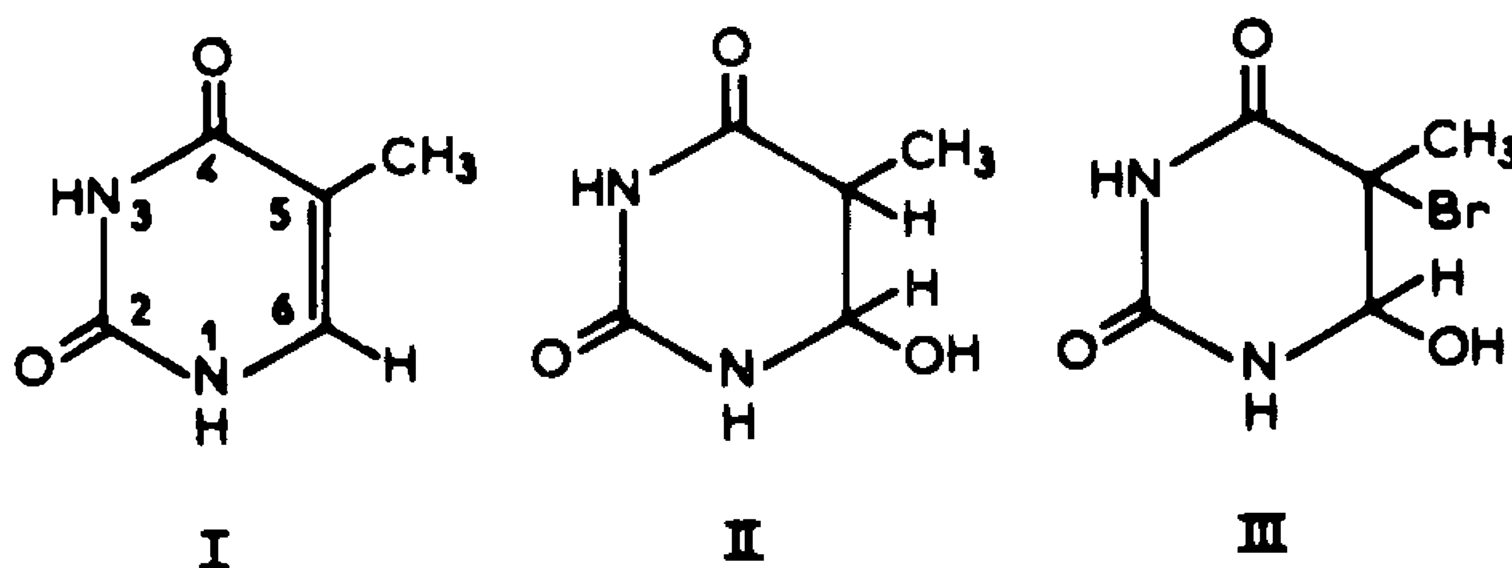
(1) Nielsen et Mac Ewen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3081.
(2) Musgrave, *Chem. and Ind.*, 1957, p. 1152.
(3) Wittig et Bickelhaupt, *Chem.*, *Ber.*, 90, 1957, p. 875.
(4) Gerrard, *Organic Chemistry of Boron*, 1961, p. 66.
(5) Snyder Konecky et Lenard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3611.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Groupe des Laboratoires de Vitry-Thiais, C. N. R. S.,
2 à 8, *rue Henri-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés de l'hydroxy-6 dihydrothymine*. Note (*) de M. **Claude Nofre** et Mlle **Marie-Hélène Ogier**, présentée par M. Léon Velluz.

L'hydroxy-6 DHT a été isolée après réduction de la bromo-5 hydroxy-6 DHT par l'acide acétique et le zinc suivie d'une séparation par chromatographie sur colonne de cellulose. C'est un corps instable qui redonne de la thymine par perte d'une molécule d'eau : à pH 7,2 et à 37°, sa demi-vie est de 8 h.

Nous avons montré récemment (1) que par irradiation γ de thymine I (l'un des constituants fondamentaux du DNA) en solution aqueuse en absence d'oxygène, il se forme, à côté d'autres produits dérivant de la dihydrothymine (DHT), un composé qui redonne de la thymine par chauffage et qui migre chromatographiquement au niveau d'un produit de réduction des halo-5 hydroxy-6 DHT; il a été de ce fait supposé que ce produit pourrait être l'hydroxy-6 DHT (II). Aussi, il nous a semblé digne d'intérêt de confirmer ceci par voie de synthèse, malgré l'instabilité supposée de ce composé.



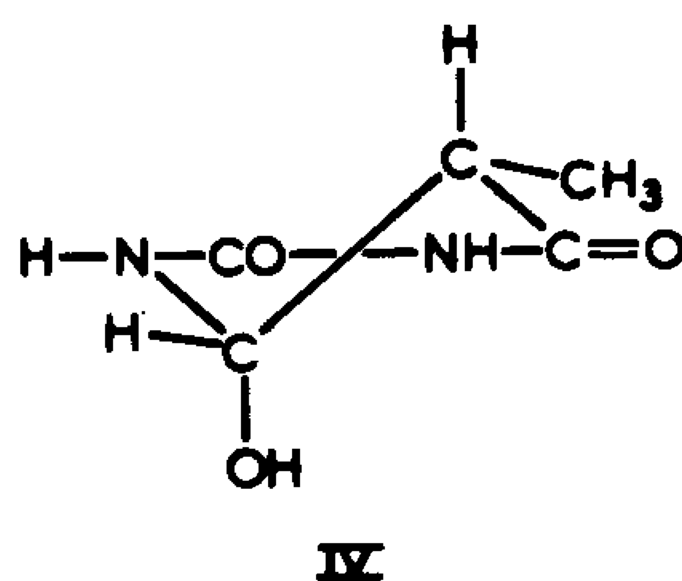
Après différentes tentatives, la OH-6 DHT a pu être préparée par réduction douce de la bromo-5 hydroxy-6 DHT (III) suivie d'une séparation chromatographique sur colonne. Il a tout d'abord été ajouté, à une solution dans l'eau (100 ml) refroidie à 0° de bromhydrine *trans* (3 g) préparée classiquement [(2), (3)], 6 g de zinc en poudre et 2 ml d'acide acétique pur; le mélange, maintenu dans un bain de glace, est laissé en contact, sous agitation constante, pendant 10 mn. Après filtration, la solution est concentrée par lyophilisation jusqu'à 30 ml environ, puis est de nouveau filtrée. Le filtrat est alors soumis à une chromatographie sur colonne (4 × 130 cm) de cellulose « Whatman » (n° CF 11, fibre fine, sans cendres), la colonne ayant été remplie par écoulement, sous une pression de 1 bar, d'une suspension de cellulose (450 g) dans 4 l d'alcool amylique saturé d'eau à 0°. La colonne, placée dans une chambre froide à 0°, est éluée (débit : 1,5 ml/mn) par de l'alcool amylique saturé d'eau. Le filtrat est collecté par fraction de 20 ml, chaque fraction étant analysée sur 40 μl par dépôt de l'éluat sur papier filtre et recherche, après chauffage du papier à 120° pendant 20 mn, de l'apparition d'une absorption ultraviolette

à 254 mμ (formation de thymine par déshydratation). La thymine est éluée à 0° entre les fractions 95 (1900 ml) et 108 (2160 ml), l'hydroxy-6 DHT entre les fractions 124 (2 480 ml) et 148 (2 960 ml). Les fractions renfermant l'hydroxy-6 DHT sont réunies, puis, après addition d'eau, sont lyophilisées à sec. Le résidu est recristallisé à 0° dans l'alcool méthylique (Rdt 15 %).

Cristaux blancs, solubles dans l'eau; F 239-240° (CH_3OH) au bloc Maquenne. Analyse : $C_5H_8N_2O_3$, calculé %, C 41,66; H 5,59; N 19,43; trouvé %, C 41,75; H 5,81; N 19,29.

Le produit est homogène en chromatographie descendante sur papier « Whatman » n° 1 développée, à température ambiante, dans les systèmes solvants : alcool amylique saturé d'eau, butanol-eau (86 : 14) et propanol-eau (10 : 3), dans lesquels il migre respectivement aux R_f de 0,17, 0,36 et 0,57, pendant que la thymine migre aux R_f de 0,30, 0,50 et 0,66. Dans les solvants acides ou basiques, la OH-6 DHT est décomposée en thymine.

Nous avons discuté ailleurs sa structure d'après les données de résonance magnétique nucléaire [(4), (5)]; de ces données, on peut conclure que l'hydroxy-6 DHT obtenue par la méthode que nous venons de décrire offre, le plus vraisemblablement, une configuration *trans* entre l'atome H-5 et le groupement OH-6 et une conformation demi-chaise du cycle avec une orientation axiale préférentielle du groupement hydroxyle et équatoriale du groupement méthyle (IV).



L'hydroxy-6 DHT se transforme aisément, par perte d'une molécule d'eau, en thymine. L'importance radiobiologique éventuelle (6) d'un tel phénomène dans l'explication des processus de restauration non enzymatique nous a incités à étudier la stabilité de ce produit. La cinétique de décomposition a été effectuée en tampon phosphate 0,067 M (de type Soerensen) à pH 7,2, aux températures de 37, 47 et 57°C, avec des concentrations initiales en OH-6 DHT de $0,5.10^{-4}$ M et de 10^{-4} M, par détermination spectrophotométrique directe de la thymine formée ($\lambda_m = 2\,647$ Å; $\varepsilon = 7\,810$). La cinétique obéit à une réaction du premier ordre. Les valeurs des constantes de vitesse sont à 37° de $1,43.10^{-3}$, à 47° de $4,51.10^{-3}$ et à 57° de $12,5.10^{-3}$ mn^{-1}, soit une demi-vie pour OH-6 DHT de 480 mn à 37°, de 153 mn à 47° et de 55 mn à 57°.

Ce travail permet donc de confirmer la formation d'hydroxy-6 DHT, à partir de la thymine par irradiation γ en solution aqueuse en absence d'oxygène ($G \sim 0{,}18$) [1]; par ailleurs, si la saturation des bases pyrimidiques est bien à l'origine de l'inactivation ou de la mutation des acides nucléiques par les rayonnements ionisants [6], la lésion que représente OH-6 DHT devrait être, par sa réversibilité, au moins partiellement restaurable, puisque, à 37°, elle devrait avoir redonné, en 48 h, pratiquement en sa quasi-totalité, de la thymine. Ce travail nous a permis enfin de vérifier qu'il ne se formait pas de OH-6 DHT par irradiation ultraviolette (254 mμ) de la thymine en solution aqueuse liquide, en accord avec d'autres données indirectes [[7], [8], [9]].

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) C. Nofre et A. Cier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1326.
(2) W. Jones, *Z. Physiol. Chem.*, 29, 1900, p. 20.
(3) O. Baudisch et D. Davidson, *J. Biol. Chem.*, 64, 1925, p. 233.
(4) P. Rouillier, J. Delmau, J. Duflan et C. Nofre, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 4189.
(5) P. Rouillier, J. Delmau et C. Nofre, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(6) C. Nofre et A. Cier, in *Electronic Aspects of Biochemistry*, B. Pullman, éd., Academie Press, New York, 1964, p. 397.
(7) A. Wacker, in *Progress in Nucleic Acid Research*, J. N. Davidson et W. E. Cohn, éd., Academic Press, New York, 1, 1963, p. 369.
(8) K. C. Smith, in *Photophysiology*, A. C. Giese, éd., Academic Press, New York, 2, 1964, p. 329.
(9) A. D. Mc Laren et D. Shugar, *Photochemistry of Proteins and Nucleic Acids*, Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 183.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées,*
Division de Chimie et Pharmacologie,
108, *boulevard Pinel, Lyon,* 3e, *Rhône.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le pouvoir solvant des liquides binaires vis-à-vis du chlorure de polyvinyle.* Note (*) de MM. **René A. Pâris, Henri Loiseleur** et **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

S'appuyant sur un ensemble de propriétés physicochimiques des systèmes liquides binaires, les auteurs essaient d'interpréter le pouvoir solvant que présentent, vis-à-vis du chlorure de polyvinyle, certains d'entre eux : acétone-sulfure de carbone; acétone-tétrachloréthylène et cyclopentanone-sulfure de carbone. Ils insistent sur le caractère franchement non idéal de leur comportement, sur la nature des interactions entre les molécules polaires et non polaires et sur les conséquences de ces interactions vis-à-vis du phénomène de solvatation des chaînes macromoléculaires.

Faisant suite aux travaux antérieurs de R. A. Pâris et coll. [(1) à (4)] sur l'étude des systèmes binaires solvants du chlorure de polyvinyle, nous avons procédé à de nouvelles déterminations des principales propriétés physicochimiques de tout un ensemble de systèmes afin d'essayer de mieux comprendre pourquoi, en particulier, les liquides acétone-sulfure de carbone, acétone-tétrachloréthylène et cyclopentanone-sulfure de carbone présentent un pouvoir solvant remarquable. Les résultats de telles déterminations ont été publiés récemment [(5), (6)]; nous nous proposons dans la présente Note d'essayer d'en dégager les conclusions les plus plausibles.

Les systèmes solvants considérés présentent un comportement très éloigné de l'idéalité. — Qu'on considère les diagrammes d'ébullition-rosée, ou les variations, en fonction de la fraction molaire, de la chaleur de mélange, de la densité d_4^{20}, de l'indice de réfraction n_D^{20} ou de la constante diélectrique ε_{20}, on est amené à conclure que les trois mélanges considérés sont à classer parmi les systèmes les plus éloignés de l'idéalité. Retenons-en pour preuves les quelques données du tableau I où figurent les enthalpies d'excès maximales à température ambiante (ΔH cal/mole) ainsi que les écarts relatifs maximaux $(\Delta x/x)_m$, c'est-à-dire les écarts, par rapport à la variation linéaire idéale, en fonction de la fraction molaire, d'une propriété x.

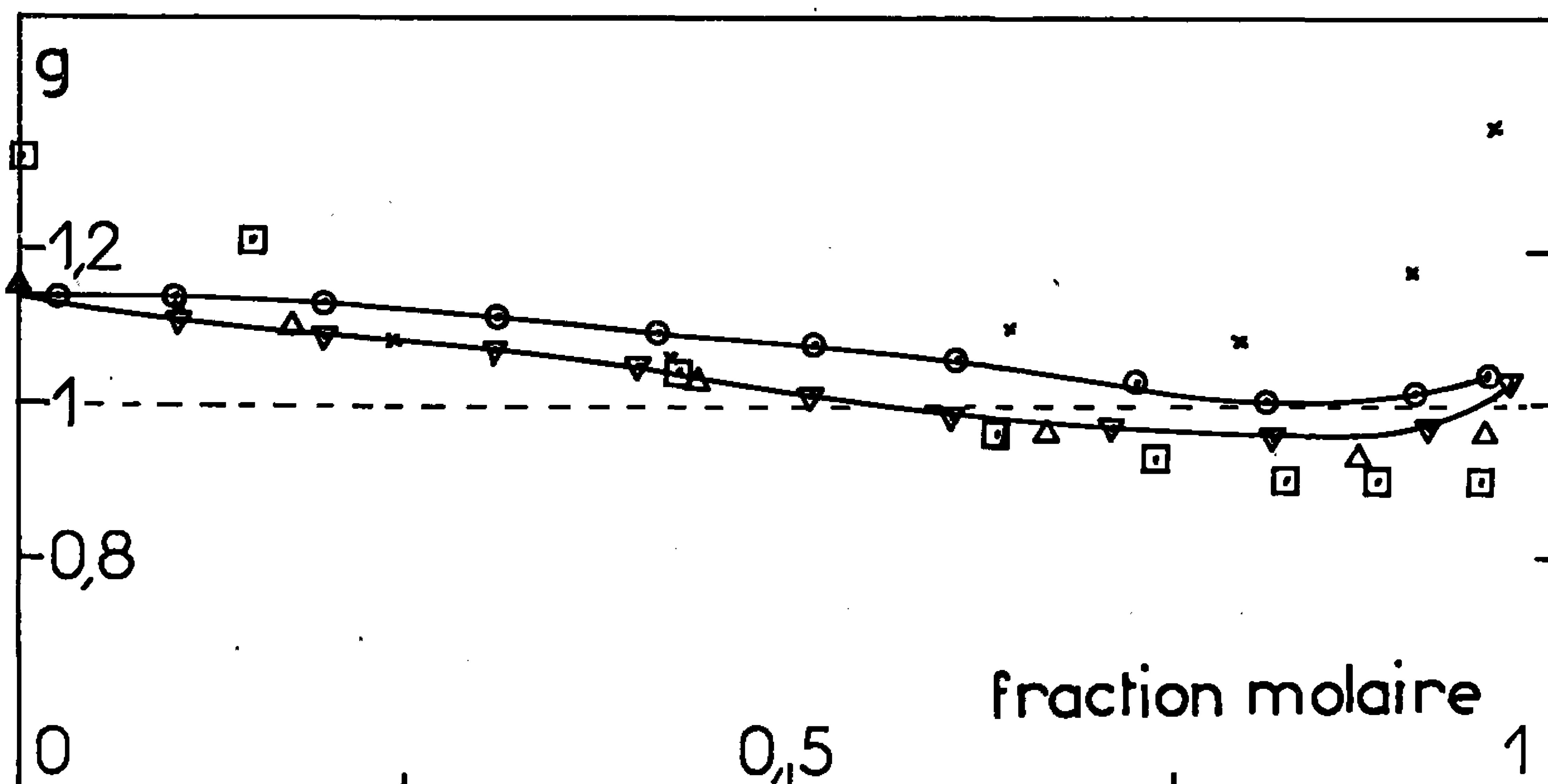
TABLEAU I.

Système.	ΔH.	$100\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_m$.	$100\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_m$.	$100\left(\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}\right)_m$.
Acétone-CS_2	+340	—3,9	—1,9	—5,5
Acétone-C_2Cl_4	+210	+7,3	+1,0	—35
Cyclopentanone-CS_2	+195	—3,4	—1,7	+17,2

Ces trois séries de valeurs, confrontées avec celles que nous avons déterminées ou collectées dans la littérature pour un nombre important d'autres systèmes binaires (6) montrent en effet que les ordres de grandeur de

l'enthalpie d'excès et des écarts relatifs, pour les autres propriétés, sont parmi les plus élevés qu'on observe.

Nature des interactions moléculaires responsables du comportement non idéal de ces systèmes. — Le faible pouvoir solvant de l'acétone liquide vis-à-vis du chlorure de polyvinyle peut s'interpréter par la difficulté qu'ont ces molécules dipolaires associées à solvater une chaîne macromoléculaire, tandis que cette solvatation devient facile lorsque, par vaporisation, l'acétone subit une désassociation libérant ses molécules individuelles [(2), (4)]. L'addition de CS_2 ou de C_2Cl_4 à l'acétone n'a cependant pas pour effet de provoquer une telle désassociation sauf aux très grandes dilutions car une telle hypothèse est incompatible avec les résultats de l'étude des spectres d'absorption infrarouge de ces mélanges [(5), (6)].



Facteur g de Kirkwood en fonction de la fraction molaire du composé non polaire pour les systèmes : ⊙, acétone-CS_2 à 20°C; ▽, acétone-C_2Cl_4 à 20°C; ×, acétone-CCl_4 à 20°C; △, acétone-cyclohexane à 20°C et ⊡, acétone-hexane à 30°C.

Les mesures de la constante diélectrique des mélanges d'acétone et d'un constituant non polaire (CS_2-C_2Cl_4-cyclohexane-hexane) (6) nous ont permis de représenter, pour ces différents systèmes, la variation du paramètre de corrélation g défini par Kirkwood (7), en fonction de la fraction molaire. L'allure des courbes obtenues (*fig.* 1) s'explique, selon Oster, par le fait que le constituant non polaire modifie la nature de l'association des molécules dipolaires d'acétone : tandis que l'association selon un couplage parallèle prédomine dans l'acétone liquide pure, ce couplage accuse un caractère de plus en plus antiparallèle, avec une énergie de cohésion plus élevée (qui correspond d'ailleurs à l'absorption de calories au cours du mélange) et un moment dipolaire plus faible, lorsqu'on ajoute à ce liquide des quantités croissantes du constituant non polaire. Remarquons également que la diminution de la viscosité de l'acétone (8) par addition de

sulfure de carbone s'explique aussi par la transformation d'un couplage parallèle en un couplage antiparallèle.

Conclusions possibles sur les conditions de dissolution d'une chaîne macromoléculaire dans un solvant mixte. — Pour qu'une chaîne macromoléculaire telle que le chlorure de polyvinyle puisse être convenablement solvatée et finalement dissoute par un liquide binaire, il faut que ce dernier comporte au moins un constituant de caractère polaire susceptible de se fixer sur la chaîne; comme ses molécules polaires sont en général associées, il y aura concurrence entre cette fixation de petites molécules sur la chaîne et l'association des petites molécules entre elles. Lorsque l'action solvante d'un liquide pur est déjà grande comme c'est le cas pour la cyclopentanone, l'addition d'un constituant non polaire améliore simplement, par effet de dilution, cette action solvante mais dans des proportions relativement peu importantes ([1]). Les mélanges à base d'acétone sont plus intéressants à considérer. A l'état pur, l'acétone ne dissout que les chaînes très courtes, tandis qu'en présence de CS_2 ou de C_2Cl_4 ce pouvoir solvant augmente notablement, c'est-à-dire qu'il exerce sur des chaînes de plus en plus longues au fur et à mesure que s'accroît la teneur en constituant non polaire ([3]). Nous venons de voir que de tels solvants mixtes appartiennent aux systèmes très éloignés de l'idéalité et que les interactions moléculaires qu'impliquent ce comportement peuvent être explicitées par une modification dans la nature de l'association des molécules dipolaires d'acétone. Bien que nous ne soyons pas en mesure de l'expliquer, nous constatons que les associations antiparallèles de dipôles solvatent beaucoup mieux les chaînes de chlorure de polyvinyle que les associations parallèles. Il faut cependant remarquer qu'un certain nombre de liquides non polaires qui, apparemment, modifient de la même façon l'association de l'acétone (*fig.* 1) n'améliorent que faiblement son pouvoir solvant. On peut probablement en rechercher la raison dans le fait que pour ces systèmes, les interactions moléculaires sont trop faibles et, effectivement, leurs chaleurs de mélanges, qui en donnent la meilleure idée, sont très inférieures à celles observées pour les bons systèmes solvants.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) J. Corbière, P. Terra et R. A. Pâris, *J. Polymer Sc.*, 8, 1952, p. 101.
(2) P. Terra et R. A. Pâris, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2191.
(3) D. Ducarrouge et R. A. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1029.
(4) P. Terra, *Thèse*, Lyon, 1956.
(5) H. Loiseleur, J. C. Merlin et R. A. Pâris, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1231; 1965, p. 1380.
(6) H. Loiseleur, *Thèse*, Lyon, 1965.
(7) G. Oster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2036.
(8) P. Terra et R. A. Pâris, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 408.

(*Laboratoires de Chimie minérale et de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre-1918, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le rayonnement* γ *de l'iode* 132. Note (*) de MM. **Gérard Ardisson** et **François-Xavier Petit**, présentée par M. Georges Champetier.

Le rayonnement γ de ^{132}I a été étudié, après séparation radiochimique, à l'aide d'un spectromètre utilisant comme détecteur une diode *n-i-p* au germanium. Plusieurs nouveaux rayons γ ont été observés, dont l'énergie et l'intensité relative ont été mesurées.

Introduction. — Le rayonnement γ de ^{132}I, de période 2,29 h ([1]), a été étudié par scintillation et spectrométrie β de précision, par de nombreux auteurs, en particulier par Boyd et Hamilton ([2]), Johnson et coll. ([3]) et Hamilton et coll. ([4]). Il nous est apparu utile de reprendre cette étude en mettant à profit l'excellente résolution des détecteurs au Ge(Li).

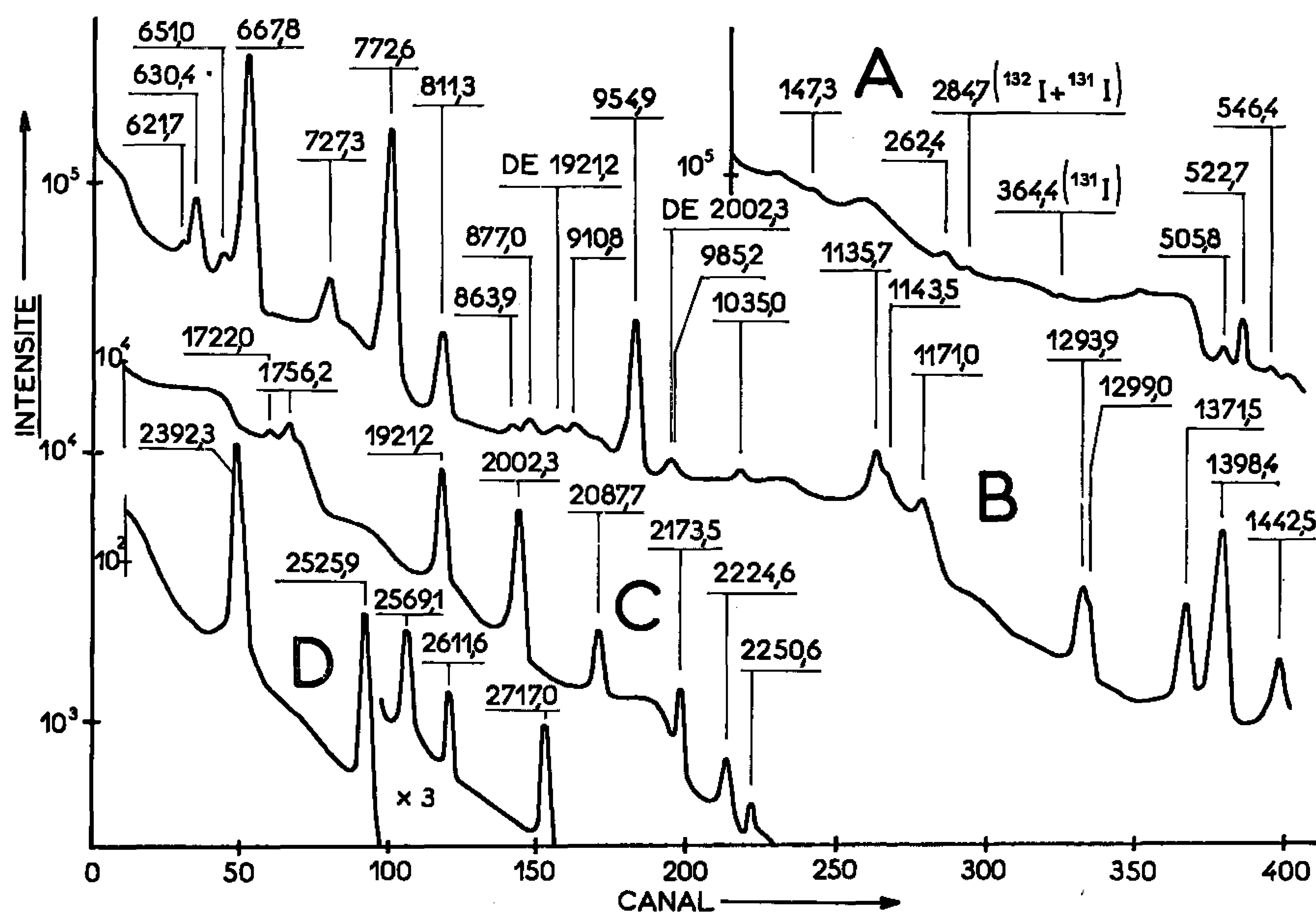
Spectromètre. — On a utilisé une diode « R. C. A. SJGG 1 », refroidie à la température de l'azote liquide, associée à un préamplificateur « Ortec 105 XL » et à un amplificateur « Ortec 220 ». Les implusions étaient analysées au moyen d'un sélecteur « Intertechnique » à 400 canaux. La résolution de ce spectromètre, mesurée sur la raie de 661,6 keV de ^{137}Cs, était de $\simeq 5$ keV. Il a été tenu compte de la non-linéarité du spectromètre. Le spectre γ a été étalonné à l'aide de sources de ^{182}Ta, ^{192}Ir, ^{137}Cs, ^{88}Y, ^{207}Bi, ^{60}Co, ThC″ et ^{24}Na. Une courbe d'efficacité du détecteur a été établie à l'aide de nuclides émettant plusieurs gammas d'intensités relatives connues, tels que ^{192}Ir, ^{207}Bi, ^{88}Y, ^{60}Co et ^{24}Na.

Préparation des sources. — ^{132}I était préparé à partir d'une colonne d'alumine chargée de tellure 131 et 132, par élution avec NH_4OH 0,01 M, après avoir éliminé par la même méthode la majeure partie de ^{131}I. Toutes les 2 h de nouvelles fractions de ^{132}I étaient purifiées par extraction dans CCl_4 à partir d'une solution HNO_3 1M contenant 2 ml d'une solution de $NaNO_2$ 1M, en présence des entraîneurs nécessaires; après lavage de la couche organique, l'iode était réextrait dans 10 ml d'eau contenant 0,5 ml d'une solution saturée de $NaHSO_3$, puis précipité à l'état d'iodure d'argent. Pendant la mesure, l'activité était maintenue constante par déplacement de la source.

Résultats. — La figure montre le spectre γ de ^{132}I. On observe des gammas nouveaux, notamment à 1035,0, 1722,0, 2250,6, 2569,1 et 2717,0 keV. Mais la présence d'une distribution continue due à l'empilement des impulsions gêne considérablement l'observation des gammas

de haute énergie; il a fallu avoir recours à un spectromètre à paires pour compléter leur étude [5].

Le tableau I rassemble les résultats de la présente étude et les compare d'une part à ceux des références [2], [3] et [4], d'autre part à ceux obtenus récemment par Hamilton et coll. [6] à l'aide d'un détecteur au germanium associé à un préamplificateur à effet de champ. Ce dernier auteur n'indique pas les intensités relatives. On voit qu'il a pu dédoubler les raies de 667,8,



Spectre γ de l'iode 132 mesuré à l'aide d'un détecteur Ge (Li).

A, région de 130 à 575 keV, dispersion 2,62 keV par canal; B, région de 550 à 1450 keV, dispersion 2,24 keV par canal; C et D, région de 1570 à 2 720 keV, dispersion : 3,18 keV par canal.

811,3 et 1293,9 keV. Cependant la raie de 685 keV ne nous paraît pas appartenir à ^{132}I. Dans le présent travail, on observe deux gammas (863,9 et 877,0 keV) dans la région de 870 keV, et le gamma de 981,4 keV [6] semble composite : double échappement de 2 002,3 à 980 keV et gamma de 985,2 keV.

En ce qui concerne les intensités relatives, quelques désaccords sont notables. C'est le cas du gamma de 621,7 keV, trouvé par conversion [4] qui pourrait être E_2 plutôt que E_1. C'est le cas aussi des transitions de 147,3, 262,4 et 284,7 keV, qui pourraient être E_1.

Tableau I.

Énergie et intensité relative des rayons γ de ^{132}I.

Hamilton et coll. ([4]) Énergie (keV).	Hamilton et coll. ([4]) Intensité.	Présent travail. Énergie (keV).	Présent travail. Intensité.	Hamilton et coll. ([6]). Énergie (keV).
147,2 ± 0,2	0,08 ± 0,02	147,3 ± 0,3	0,5 ± 0,25	146,0
262,8 ± 1,0	1,2 ± 0,2	262,4 ± 0,3	3,5 ± 0,7	262,7
—	—	—	—	281,5
285,5 ± 1,1	0,3 ± 0,1	284,7 ± 0,3	1,5 ± 0,5	284,8
504,0 ± 1,0	2,5 ± 1	505,8 ± 0,5	5,4 ± 0,5	505,5
507,6 ± 1,0	3,6 ± 1	—	—	—
523,0 ± 0,5	19 ± 2	522,7 ± 0,4	18,3 ± 2	522,5
—	—	546,4 ± 0,6	2,4 ± 0,3	546,7
620,6 ± 0,5	9 ± 5	621,7 ± 0,5	1,8 ± 0,4	621,0
630,3 ± 0,3	15 ± 2	630,4 ± 0,5	13,1 ± 2	630,2
650,2 ± 0,4	4 ± 2	651,0 ± 0,5	6,7 ± 1,1	650,5
652,1 ± 0,4	4 ± 2	—	—	—
667,8 ± 0,3	100	667,8 ± 0,5	100	667,8
669,7 ± 0,3	7 ± 2	—	—	669,7
671,5 ± 0,3	7 ± 2	—	—	671,4
—	—	—	—	685,1
727,3 ± 0,7	4 ± 2	727,3 ± 0,6	7,6 ± 0,8	727,6
729,2 ± 0,7	4 ± 2	—	—	729,5
772,9 ± 0,3	90 ± 7	772,6 ± 0,6	86,6 ± 9	772,5
—	—	—	—	780,2
—	—	811,3 ± 0,6	9,8 ± 1	810,4
—	—	—	—	812,3
—	—	863,9 ± 0,6	0,9 ± 0,2	—
—	—	877,0 ± 0,8	1,1 ± 0,2	870
—	—	—	—	902
—	—	910,8 ± 0,8	0,8 ± 0,2	911
954,7 ± 0,4	23 ± 3	954,9 ± 0,7	21,3 ± 2,0	954,6
—	—	—	—	981,4
—	—	985,2 ± 1,0	0,25 ± 0,10	—
—	—	1 035,0 ± 1,0	0,70 ± 0,20	—
1 138,4 ± 1	2,6 ± 0,8	1 135,7 ± 1,2	3,0 ± 0,6	1 136,0
1 142 ± 9,0	3,0 ± 0,8	1 143,5 ± 1,5	2,0 ± 0,6	1 143,8
—	—	1 171,0 ± 1,5	0,7 ± 0,3	1 173,1
1 282 ± 8	—	—	—	1 290,4
—	—	1 293,9 ± 1,5	2,2 ± 0,3	1 295,7
1 300,0 ± 2	0,7 ± 0,3	1 299,0 ± 1,5	1,7 ± 0,2	1 299,0
1 359 ± 12	2,3 ± 1,0	1 371,5 ± 1,2	2,9 ± 0,3	1 371,8
1 398,4 ± 1	9,2 ± 1,0	1 398,4 ± 1,2	7,6 ± 0,8	1 398,7
1 439 ± 14	2,6 ± 0,6	1 442,5 ± 1,2	1,5 ± 0,2	1 442,6
—	—	1 722,0 ± 2,5	0,10 ± 0,03	—
1 767 ± 12	0,5 ± 0,1	1 756,2 ± 3,0	0,4 ± 0,1	1 757,3
1 914 ± 9	1,2 ± 0,1	1 921,2 ± 2,0	1,44 ± 0,15	1 921,0
1 988 ± 9	1,3 ± 0,1	2 002,3 ± 2,0	1,41 ± 0,20	2 001,9
2 076 ± 16	0,3 ± 0,1	2 087,7 ± 2,0	0,32 ± 0,06	2 086,2
2 162 ± 16	0,2 ± 0,1	2 173,5 ± 2,5	0,31 ± 0,06	2 171,9
2 222 ± 16	0,2 ± 0,1	2 224,6 ± 2,5	0,21 ± 0,04	2 222,9
—	—	2 250,6 ± 2,5	0,07 ± 0,02	—
2 394 ± 12	0,18 ± 0,03	2 392,3 ± 2,5	0,30 ± 0,06	2 389,5
2 550 ± 40	0,05 ± 0,02	2 525,9 ± 2,5	0,08 ± 0,02	2 524,2
		2 569,1 ± 4,0	0,01 ± 0,002	—
2 680 ± 40	0,02 ± 0,01	2 611,6 ± 5,0	0,002 ± 0,001	2 612,5
		2 717,0 ± 5,0	0,01 ± 0,005	—

Il est possible, à l'aide de ces données, de préciser l'énergie des premiers niveaux excités de ^{132}Xe. L'étude des coïncidences γ-γ et la discussion du schéma de désintégration de ^{132}I font l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) *Nuclear Data Sheets*, National Academy of Sciences Washington D. C., fiche NRC 61-2-69 (1961).

(2) H. W. Boyd et J. H. Hamilton, *Nuclear Physics*, 72, 1965, p. 604.

(3) N. R. Johnson, K. Wilsky, P. G. Hansen et H. L. Nielsen, *Nuclear Physics*, 72, 1965, p. 617.

(4) J. H. Hamilton, H. W. Boyd et N. R. Johnson, *Nuclear Physics*, 72, 1965, p. 625.

(5) C. Ythier, G. Ardisson et M. Lefort, *Comptes rendus* (à paraître).

(6) J. H. Hamilton, H. K. Carter et E. F. Zganjar, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, série XI, 11, 1966, p. 775.

(*Laboratoire de Chimie physique atomique et structurale,*
Faculté des Sciences,
28, *avenue de Valrose, Nice, Alpes-Maritimes.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Piles réversibles constituées avec un métal et un non-métal.* Note (*) de M. **Jean Gauthier**, présentée par M. Paul Pascal.

On examine les conditions dans lesquelles on peut constituer une pile réversible avec un métal et un non-métal et l'on donne une liste (non limitative) de telles piles.

La division des éléments en deux catégories nettement différenciées, MÉTAUX et NON-MÉTAUX (ces derniers étant ceux qu'on appelait autrefois, en France, *métalloïdes*), est souhaitable, mais elle se heurte à de nombreuses difficultés, dont la principale semble être la diversité des points de vue des auteurs.

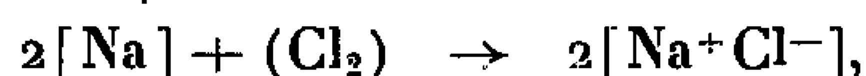
On pourrait admettre en première approximation les définitions simplifiées suivantes :

— un MÉTAL est un élément capable de donner un *cation simple*;

— un NON-MÉTAL est un élément capable de donner un *anion simple.*

On classera alors parmi les métaux les éléments alcalins et alcalino-terreux (et bien d'autres) et parmi les non-métaux, les halogènes, par exemple.

Les réactions entre ces espèces élémentaires opposées se font apparemment par simple addition dans des proportions (pondérales et valentielles) bien définies, avec un déplacement corrélatif d'électrons d'un élément à l'autre. Le produit final, un SEL, possède une structure plus ou moins *ionique*, et l'on écrit, par exemple,



$$2[Na] + (Cl_2) \rightarrow 2[Na^+Cl^-],$$

les crochets représentant l'état solide *cristallin* (macromoléculaire, moléculaire, atomique ou ionique, suivant les cas). Le contenu des crochets correspond à la *composition analytique* plutôt qu'à la présence réelle de *particules* définies par la « formule ». Les parenthèses sont réservées aux gaz et aux substances dissoutes : elles correspondent réellement aux particules qui y sont inscrites.

Le transfert d'électrons se fait de l'un à l'autre élément, et dans cette réaction, on récupère, sous forme de *chaleur*, uniquement, une quantité d'énergie égale à la diminution d'enthalpie du système ($\Delta H = -99$ kcal/mole, pour la réaction ci-dessus).

On peut envisager de réaliser la réaction d'une autre façon, en faisant circuler les *électrons* dans un circuit *extérieur* d'une *pile* convenable, et en récupérant ainsi de l'*énergie électrique.* Si *e* est la force électromotrice de

la pile, la quantité d'énergie récupérée par valence-gramme mise en jeu, c'est-à-dire pour un faraday traversant la pile, sera

$$W = eF.$$

De nombreuses limitations nous sont alors imposées :

1° La nécessité d'un électrolyte en solution, *aqueuse* de préférence, va éliminer tous les métaux fortement réducteurs, alcalins, alcalinoterreux, Mg, Al, ...;

2° Les propriétés des non-métaux réduisent fortement le nombre de ceux qui sont utilisables. Bore, carbone et silicium ne donnent pas (du moins à basse température) d'*électrode réversible*. Phosphore, arsenic, soufre, sélénium sont pratiquement *totalement insolubles* dans l'eau et ne semblent pas pouvoir donner d'électrode réversible par adsorption sur le platine (avec lequel ils risqueraient d'ailleurs de réagir). Azote et oxygène ne donnent pas d'ions *à trois et deux charges négatives*, du moins en présence d'eau. Il ne reste donc plus que les *halogènes*. Encore le fluor décompose-t-il l'eau, et se trouve, de ce fait, inutilisable; le chlore et le brome, assez solubles, risquent de diffuser facilement d'une électrode à l'autre. Il n'y a guère, en définitive, que l'*iode* qu'on puisse employer, au contact du platine (électrode *réversible* à iode, Pt, I_2, I^-);

3° On constituera assez facilement une pile *sans jonction liquide* si l'électrode à iode est entourée d'un *iodure insoluble*, dans une solution d'un sel du même métal, limitant ainsi la *concentration* des ions I^- à une valeur *constante*, pouvant être fixée du moins entre certaines limites.

Les iodures insolubles sont



$$PbI_2, \quad CuI, \quad AgI, \quad AuI, \quad Hg_2I_2, \quad HgI_2, \quad TlI.$$

Les iodures CuI et AuI sont inutilisables, parce que les *sels* correspondants (où le métal est au degré d'oxydation +1) sont *instables* en présence d'eau, et subissent une *dismutation* ou forment des *complexes*. Les iodures Hg_2I_2 et TlI sont également impossibles à employer car au contact d'iode libre, ils donneraient les sels au degré d'oxydation *maximal*.

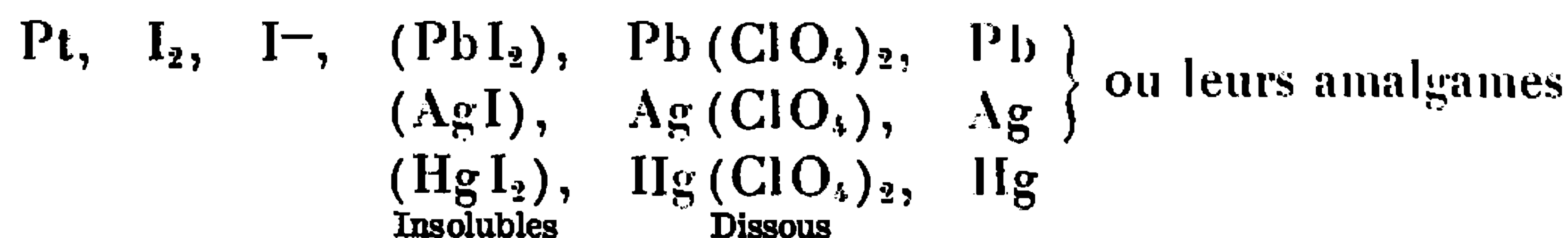
Il reste PbI_2, AgI, HgI_2, avec, comme *électrode métallique*, le plomb, l'argent (ou leurs amalgames) et le mercure.

On prendra comme sel *soluble* un sel très dissocié, par exemple un *perchlorate*;

4° On peut envisager, dans une pile *sans jonction liquide* l'emploi des mêmes iodures insolubles, du côté de l'électrode métallique, l'électrolyte *unique* fixant la concentration en ions métalliques étant alors une solution d'un *iodure alcalin*.

Dans ces conditions, doivent être rejetés Hg_2I_2, qui se dismute et se solubilise en partie, et HgI_2, qui est soluble avec formation de complexe, dans une solution d'iodure.

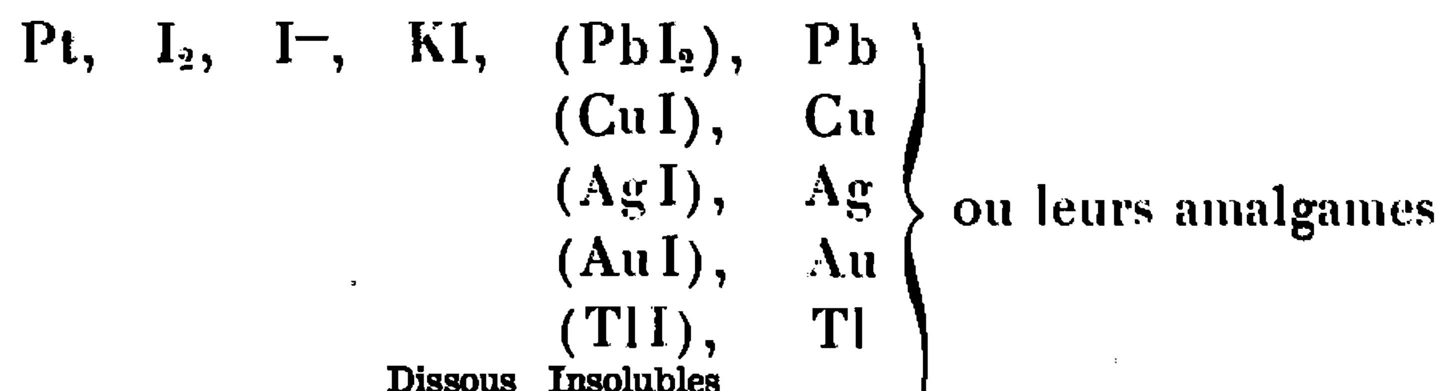
Il semble donc qu'on puisse réaliser les combinaisons suivantes d'électrodes réversibles et d'électrolytes :



$$\mathrm{Pt},\ \mathrm{I_2},\ \mathrm{I^-},\ \begin{matrix}(\mathrm{PbI_2}), & \mathrm{Pb(ClO_4)_2}, & \mathrm{Pb} \\ (\mathrm{AgI}), & \mathrm{Ag(ClO_4)}, & \mathrm{Ag} \\ (\mathrm{HgI_2}), & \mathrm{Hg(ClO_4)_2}, & \mathrm{Hg} \\ \text{Insolubles} & \text{Dissous} & \end{matrix}$$

(Pb, Ag) ou leurs amalgames

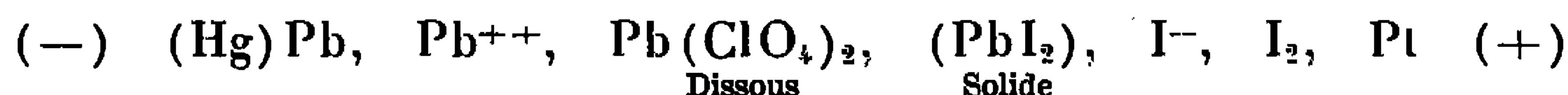
ou bien



$$\mathrm{Pt},\ \mathrm{I_2},\ \mathrm{I^-},\ \underset{\text{Dissous}}{\mathrm{KI}},\ \begin{matrix}(\mathrm{PbI_2}), & \mathrm{Pb} \\ (\mathrm{CuI}), & \mathrm{Cu} \\ (\mathrm{AgI}), & \mathrm{Ag} \\ (\mathrm{AuI}), & \mathrm{Au} \\ (\mathrm{TlI}), & \mathrm{Tl} \\ \text{Insolubles} & \end{matrix}$$

ou leurs amalgames

La pile au plomb et à l'iode



$$(-)\quad (\mathrm{Hg})\mathrm{Pb},\quad \mathrm{Pb^{++}},\quad \underset{\text{Dissous}}{\mathrm{Pb(ClO_4)_2}},\quad \underset{\text{Solide}}{(\mathrm{PbI_2})},\quad \mathrm{I^-},\quad \mathrm{I_2},\quad \mathrm{Pt}\quad (+)$$

a déjà été étudiée par W. C. Vosburgh et V. H. Diebeler [1]. Sa force électromotrice est de 0,893 V, avec un amalgame de plomb à environ 5 % et une solution à peu près normale de perchlorate de plomb. La réaction de fonctionnement s'écrit



$$\mathrm{I_2} + \mathrm{Pb} \rightarrow 2\,\mathrm{I^-} + \mathrm{Pb^{++}} \rightarrow (\mathrm{PbI_2}) \downarrow$$

Le métal passe à l'état de *cation* en s'oxydant, et constitue le *pôle négatif*; le non-métal passe à l'état d'*anion* en se réduisant, et constitue le *pôle positif* de la pile.

D'autres piles, parmi celles citées plus haut, sont en cours d'étude expérimentale et seront décrites dans une prochaine Note.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) W. C. Vosburgh et V. H. Diebeler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2522.

(*Laboratoire de Chimie*, 1er cycle-3,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Magnétorésistance et effet des parois de Bloch dans le fer de fusion de zone.* Note (*) de M. ANDRÉ FERT, transmise par M. Louis Néel.

L'emploi d'échantillons de fer très pur, en forme de disque, a permis de faire l'analyse de phénomènes qui interviennent dans la variation de la résistivité du fer sous champ magnétique croissant :

— disparition de parois de Bloch (champ très faible);
— orientation de l'aimantation parallèlement au champ;
— action du champ appliqué lui-même sur les électrons de conduction en champ fort.

L'existence d'un terme résistif dû aux parois de Bloch paraît confirmé.

Les effets d'un champ magnétique faible sur la résistivité du fer pur aux très basses températures, ont donné lieu à de nombreuses études expérimentales. Ces études ont généralement été réalisées sur des fils polycristallins et monocristallins ou des poils. Pour un champ magnétique parallèle à l'échantillon, donc au courant, la résistivité subit toujours une décroissance importante (30 à 40 %) [(1), (2)]. Isin et Coleman (3) obtiennent une variation de 80 % avec des échantillons monocristallins. Pour un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon des résultats obtenus sont souvent contradictoires. Certains auteurs [(3), (4)] trouvent une décroissance de la résistivité, sous champ; Berger (1) obtient pour un champ rigoureusement perpendiculaire une augmentation de la résistivité alors que pour un angle très voisin de 90° il note une diminution.

La réalisation des expériences de magnétorésistance en champ perpendiculaire soulève certaines difficultés. Suivant la forme de l'échantillon, la variation de l'aimantation globale, avec le champ appliqué, n'est pas du tout la même en champ parallèle et en champ perpendiculaire. Il faut tenir compte de la présence d'un champ démagnétisant transversal important.

Afin d'éviter ces difficultés, nous avons utilisé des échantillons en forme de disque. Les arrivées de courant sont diamétralement opposées sur le disque ainsi que les prises de tension. Le champ magnétique est dans le plan du disque. Il fait un angle moyen θ avec la direction du courant. Le comportement magnétique de l'échantillon reste le même, quel que soit l'angle θ, sous l'action d'un champ extérieur. (Le champ démagnétisant pour l'aimantation saturée dans une direction est de l'ordre de 150 Oe.)

La figure 1 présente les résultats obtenus à 20°K avec nos disques pour des angles compris entre 0 et 90° (angles donnés à $\pm$ 4° près). Le champ magnétique appliqué est inférieur à 5 kOe. A 4°K, les résultats sont pratiquement les mêmes.

Pour des champs très faibles, H < 150 Oe, les courbes présentent toutes une légère décroissance. Celle-ci sera attribuée à la disparition des parois de Bloch.

Pour des champs compris entre 150 et 500 Oe, la variation de la résistivité est directement fonction des angles θ. Pour les faibles θ, nous obtenons une décroissance, pour les angles voisins de 90°, les courbes sont

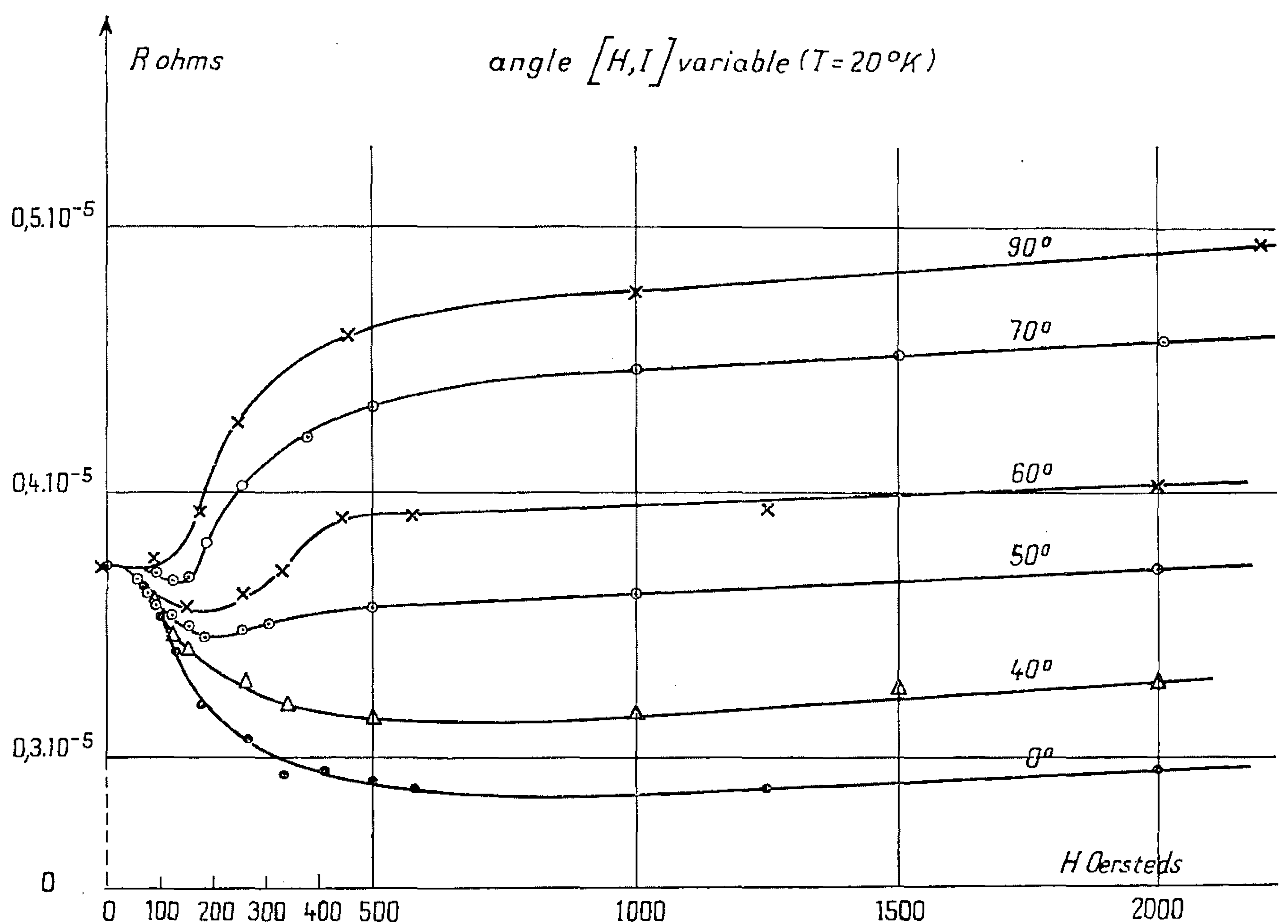


Fig. 1. — Variation de la résistance d'un disque polycristallin en fonction du champ magnétique appliqué pour différents angles entre ce champ et le courant.

croissantes. Cet effet n'est autre que celui dont parle Berger (¹) ou « effet orientation » résultant de la rotation de l'aimantation des domaines de Weiss dans la direction du champ extérieur appliqué. La présence d'induction, égale dans chaque domaine à l'induction à saturation, implique l'existence de magnétorésistance. Celle-ci dépend de l'angle entre l'induction et le courant. Elle est plus importante lorsque l'aimantation est normale au courant. Pour des champs supérieurs à 500 Oe, la croissance de la résistivité quel que soit θ est liée à l'action du champ extérieur sur les électrons de conduction.

Sur la figure 2, nous avons prolongé jusqu'à l'axe des ordonnées (H = 0), la partie rectiligne des courbes $\rho(H)$ existant en champ fort. Nous pouvons admettre que l'ordonnée de l'intersection représente la résistivité $\rho_0(\theta)$

d'un échantillon polycristallin dont tous les grains sont aimantés à saturation dans une direction caractérisée par l'angle θ. D'après Smit ([5]), $\rho_0(\theta)$ est donné par l'expression

$$\rho_0(\theta) = \rho_\perp + (\rho_\parallel - \rho_\perp)\cos^2\theta.$$

Nous avons porté sur la figure 2, à gauche, la courbe représentative de $\rho_0(\theta)$ théorique, et celle déduite de nos expériences.

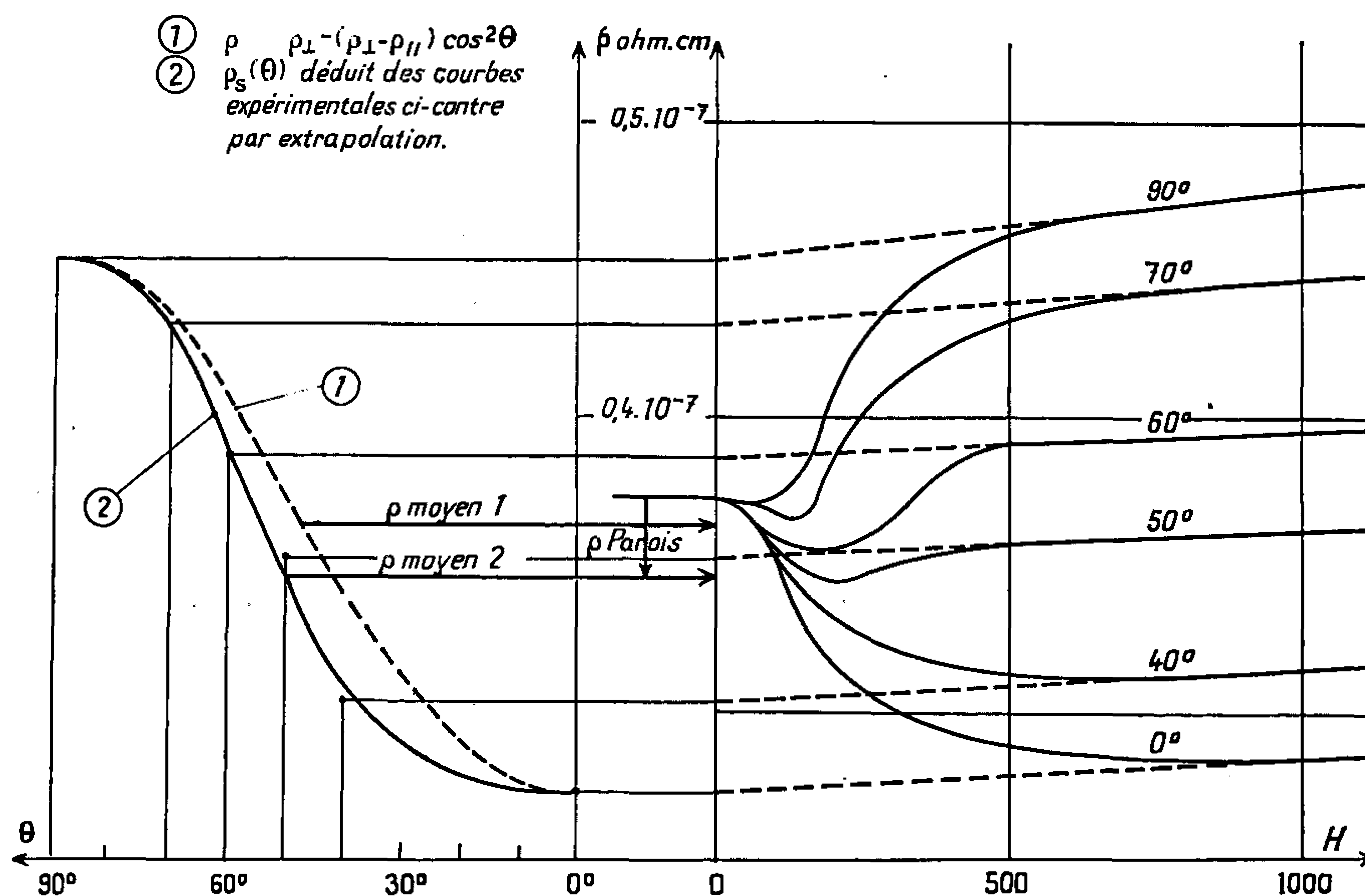


Fig. 2. — Détermination de la contribution des parois de Bloch.

A champ très faible, la décroissance de ρ, quel que soit θ (*fig.* 1), peut s'interpréter par la disparition des parois de Bloch, qui intervient de la même manière quel que soit θ, dans le cas d'un disque.

Un terme de résistivité lié aux parois de Bloch est confirmé par la différence qui existe entre la résistivité expérimentale obtenue en champ nul et la résistivité calculée pour un échantillon fictif ne présentant pas de parois de Bloch et dans lequel toutes les directions d'aimantation sont également représentées.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

([1]) L. Berger et A. R. de Vroomen, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 10, n° 1, 1965, p. 16.
([2]) E. E. Semenenko et Sudotsov, *Soviet Physics, J. E. T. P.*, 20, n° 2, février 1965.
([3]) A. Isin et R. V. Coleman, *Phys. Rev.*, 142, n° 2, février 1966; *J. Appl. Phys.*, 37, n° 3, mars 1966.
([4]) D. S. Miller et S. Arajs, *Colloque international sur le fer de très haute pureté*, C. N. R. S., Paris, septembre 1966.
([5]) J. Smit, *Physica*, 17, 1951, p. 612.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Exploitation thermodynamique des mesures de vitesses de déformation* [1]. Note (*) de MM. **Jacques Gouzou**, **Vincent Leroy** et **Louis Habraken**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'exploitation des mesures de vitesses de déformation conduit, pour les métaux cubiques centrés, à des volumes d'activation relativement importants aux faibles contraintes.

Les relations habituellement utilisées pour ces calculs admettent implicitement que le volume et l'énergie d'activation ne varient, ni avec la température ni avec la contrainte. Si cette hypothèse ne se vérifie pas, il est nécessaire d'utiliser d'autres relations, comportant des termes additionnels. L'erreur commise en négligeant ces termes peut être importante.

On tend de plus en plus à considérer le déplacement des dislocations comme un phénomène activé thermiquement. Dans ce cadre, on cherche à identifier les mécanismes de déplacement des dislocations par leur énergie et leur volume d'activation, ces deux quantités étant déduites d'un ensemble de mesures de vitesses de déformation, à différentes températures et sous différentes contraintes.

Si le déplacement des dislocations est activé thermiquement, la vitesse de déformation plastique $\dot{\varepsilon}$ s'exprime par une relation du type

$$\dot{\varepsilon} = \nu_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \exp\left(\frac{V\tau}{kT}\right), \tag{1}$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, τ la contrainte tangentielle appliquée à la dislocation, V le volume d'activation et W l'énergie d'activation du phénomène, c'est-à-dire l'énergie totale à fournir pour sortir l'élément mobile du puits de potentiel où il se trouve, au zéro absolu et en l'absence de toute contrainte. Enfin, ν_0 est une constante qui englobe différents facteurs structuraux, qui sont supposés ne pas varier avec la température et la contrainte appliquée.

Dans l'exploitation des mesures de vitesses de déformation [(2) à (4)], on calcule le volume d'activation en comparant des essais exécutés à la même température, sous différentes contraintes :

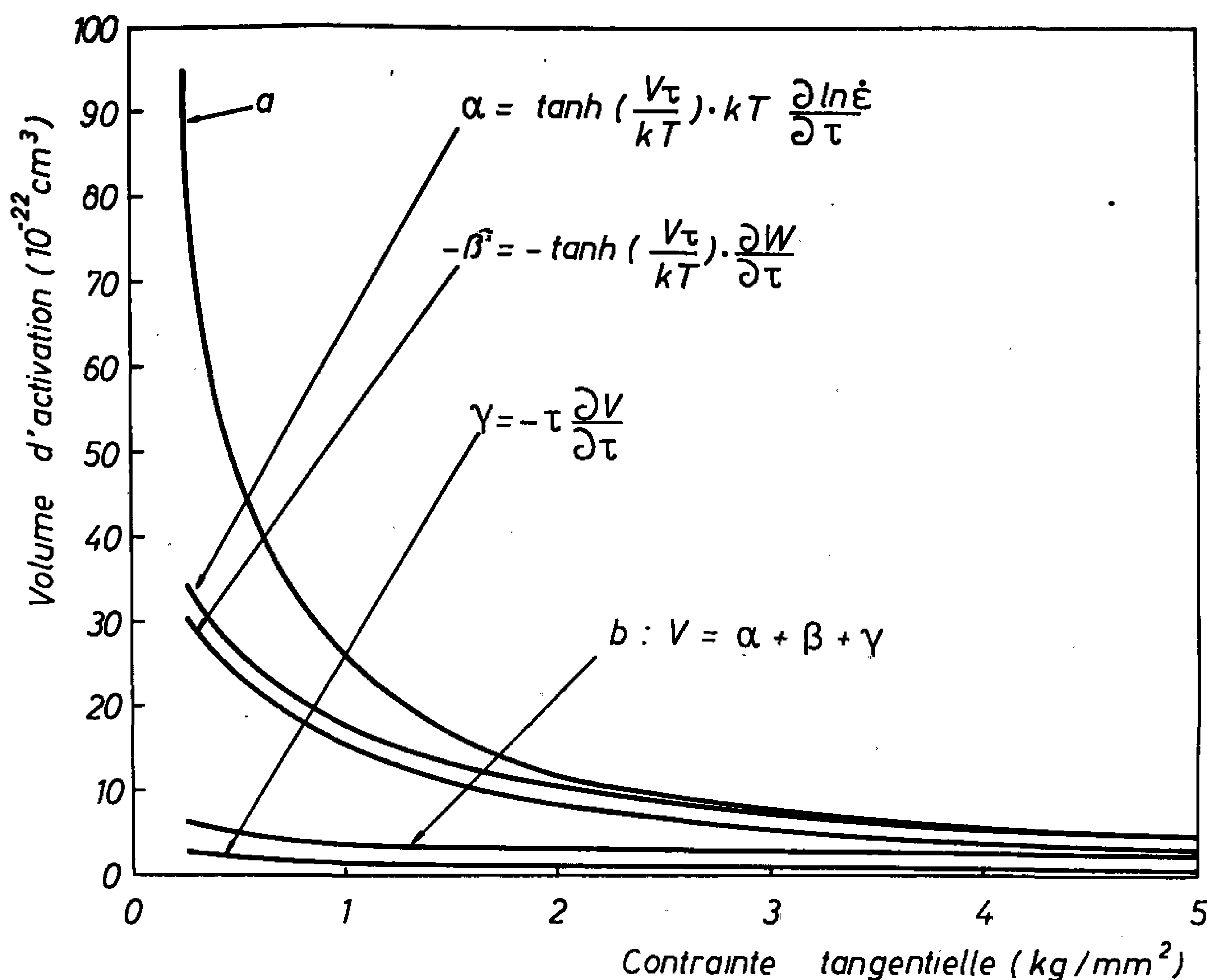
$$V = kT \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \tau} \tag{2}$$

et l'énergie d'activation en comparant des essais exécutés à différentes températures, sous la même contrainte :

$$W - V\tau = kT^2 \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial T}. \tag{3}$$

Les relations (2) et (3) sont établies en admettant que V et W ne varient, ni avec τ, ni avec T. En fait, les résultats expérimentaux montrent que cette hypothèse ne se vérifie pas pour les métaux cubiques centrés, et que le volume d'activation calculé par la relation (2) augmente fortement lorsque la contrainte diminue [(2), (5) à (9)].

Les mesures de vitesses de déformation ne peuvent donc s'interpréter uniquement sur la base des relations (2) et (3), et il est nécessaire d'expli-



Variation du volume d'activation avec la contrainte tangentielle.
_a_. Volume d'activation calculé à l'aide de la relation (2);
_b_. Volume d'activation théorique calculé par Dorn et Rajnak (14);
α, β, γ, les trois termes intervenant dans la relation (5).

quer la forte augmentation du volume d'activation observée aux faibles contraintes :

1° Il se peut que cette augmentation soit due à l'intervention simultanée de deux processus activés thermiquement. Le problème se pose alors de déterminer le volume et l'énergie d'activation propres à chacun de ces processus. Une solution graphique a été proposée pour ce problème (10) et appliquée à l'étude de la déformation de l'acier doux (11).

2° Il se peut aussi qu'un seul mécanisme intervienne, mais que son volume et son énergie d'activation varient avec la contrainte et/ou avec la température, de telle manière que les relations (2) et (3) conduisent à

des résultats erronés dans certains domaines de températures ou de contraintes.

C'est cette deuxième possibilité que nous discutons ici. Aux faibles contraintes, il est prudent de ne pas négliger la possibilité des sauts inverses de la dislocation, comme l'a fait observer Alefeld ([12]) et d'admettre comme relation de base :

$$(4) \qquad \dot{\varepsilon} = 2\nu_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \sinh\left(\frac{V\tau}{kT}\right).$$

En partant de cette relation, et en admettant que V et W peuvent varier à la fois avec T et τ, on obtient

$$(5) \qquad V = \tanh\left(\frac{V\tau}{kT}\right)\left[kT\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \tau} + \frac{\partial W}{\partial \tau}\right] - \tau\frac{\partial V}{\partial \tau};$$

$$(6) \qquad W - V\tau \coth\left(\frac{V\tau}{kT}\right) = kT^2\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial T} + T\left[\frac{\partial W}{\partial T} - \tau \coth\left(\frac{V\tau}{kT}\right)\frac{\partial V}{\partial T}\right]$$

qui remplacent les relations (2) et (3). Il est intéressant d'examiner si les termes supplémentaires que contient la relation (5) peuvent modifier la valeur de V dans une mesure importante.

Dans ce but, nous utilisons des mesures de vitesse de micro-déformation sur un fer de haute pureté, exécutées à 20° C sous différentes contraintes ([13]). L'application de la relation (2) conduit au volume d'activation représenté par la courbe *a* de la figure 1, qui croît très fortement lorsque la contrainte diminue, et qui est nettement supérieur au volume d'activation calculé par Dorn et Rajnak ([14]) pour le mécanisme de Peierls-Nabarro et représenté par la courbe *b*. En admettant que le volume d'activation théorique est le vrai, on aboutit à une valeur de l'énergie d'activation, différant relativement peu de celle déduite de la relation (3), et qui permet de calculer les différents termes intervenant dans la relation (5). Ces termes sont représentés par les courbes α, β, γ et la somme des trois termes reproduit donc la courbe *b*.

Dans le cas particulier considéré, le deuxième terme est, en valeur absolue, presque aussi grand que le premier, et la correction qu'il apporte est loin d'être négligeable. Cet exemple montre qu'on peut commettre une erreur importante aux faibles contraintes en utilisant simplement la relation (2) (courbe *a*), ou en se limitant au premier terme de la relation (5) (courbe α).

Enfin, dans le cas général où V et W sont fonction de τ et T, les relations (5) et (6) ne permettent pas de séparer V et W. Il est cependant toujours possible de se donner un modèle de mécanisme, d'évaluer le volume d'activation en partant de ce modèle et d'analyser ensuite les résultats expérimentaux à l'aide de ce volume d'activation théorique.

Cette analyse conduit à une certaine énergie d'activation, qu'on peut comparer à l'énergie d'activation théorique. Cette comparaison doit, en principe, permettre d'accepter ou de rejeter le mécanisme de déformation envisagé.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.

(2) H. Conrad et S. Frederick, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1013.

(3) G. Schoeck, *Phys. Stat. Sol.*, 8, 1965, p. 499.

(4) G. B. Gibbs, *Phys. Stat. Sol.*, 10, 1965, p. 507.

(5) B. L. Mordike et P. Haasen, *Phil. Mag.*, 7, 1962, p. 459.

(6) H. Conrad, *Symp. on the Relation between the Structure and Mechanical Properties of Metals*, N. P. L., 1963, p. 476.

(7) R. J. Arsenault, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 547.

(8) P. Wynblatt, A. Rosen et J. E. Dorn, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 651.

(9) P. J. Wray et G. T. Horne, *Phil. Mag.*, 13, 1966, p. 899.

(10) C. Bauwens-Crowet et G. A. Homes, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3434.

(11) R. Pankowski-Fern, J. Gouzou et G. A. Homes, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 367.

(12) G. Alefeld, *Z. Naturforsch.*, 17 *a*, 1962, p. 899.

(13) J. Gouzou, V. Leroy et L. Habraken, Communication présentée au Colloque « Le fer de très haute pureté », Paris, 26-30 septembre 1966.

(14) J. E. Dorn et S. Rajnak, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1052.

(Centre National de Recherches métallurgiques, Abbaye du Val-Benoit, Liège, Belgique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme de phases et propriétés du système* Ag_2Se-$SnSe_2$. Note (*) de M. **Ouri Gorochov**, Mlle **Rolande Fichet** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diagramme de phases du système Ag_2Se-$SnSe_2$ a été construit par diffractométrie de rayons X sur des produits trempés ou à chaud et par analyse thermique différentielle. Un seul composé existe, de formule Ag_8SnSe_6. Il est cubique simple à la température ordinaire, avec $a = 11{,}07$ Å. A 83 ± 3°C, il présente une transformation de phase, avec apparition d'un réseau cubique à faces centrées de paramètre $a = 11{,}12$ Å. Il subit une décomposition péritectique à 735 ± 5°C. L'eutectique entre Ag_8SnSe_6 et $SnSe_2$ fond à 505°C et a la composition Ag_2Se, 1,3 $SnSe_2$.

Nous avons entrepris l'étude des systèmes formés entre les chalcogénures d'argent et les chalcogénures d'étain, dans le but de définir les phases présentes et d'en déterminer les caractéristiques électriques. Nous décrirons dans cette Note la première partie de notre travail consacrée au système Ag_2Se-$SnSe_2$.

Les diverses compositions du système ont été préparées par union directe des éléments. Les matières premières utilisées ont une pureté élevée : Sn à 99,9999 %, Ag à 99,9995 % et sélénium qualité redresseur. Leur mélange est placé dans une ampoule de silice, scellée après qu'on y ait fait le vide. La cuisson est réalisée à 800°C pendant 2 jours afin de réaliser la fusion et l'homogénéisation des produits. Le chauffage est interrompu, soit par trempe dans l'eau, soit par un recuit à une température inférieure à 480°C pendant 3 jours. On ne note pas de différence d'ordre cristallographique entre ces deux séries de produits.

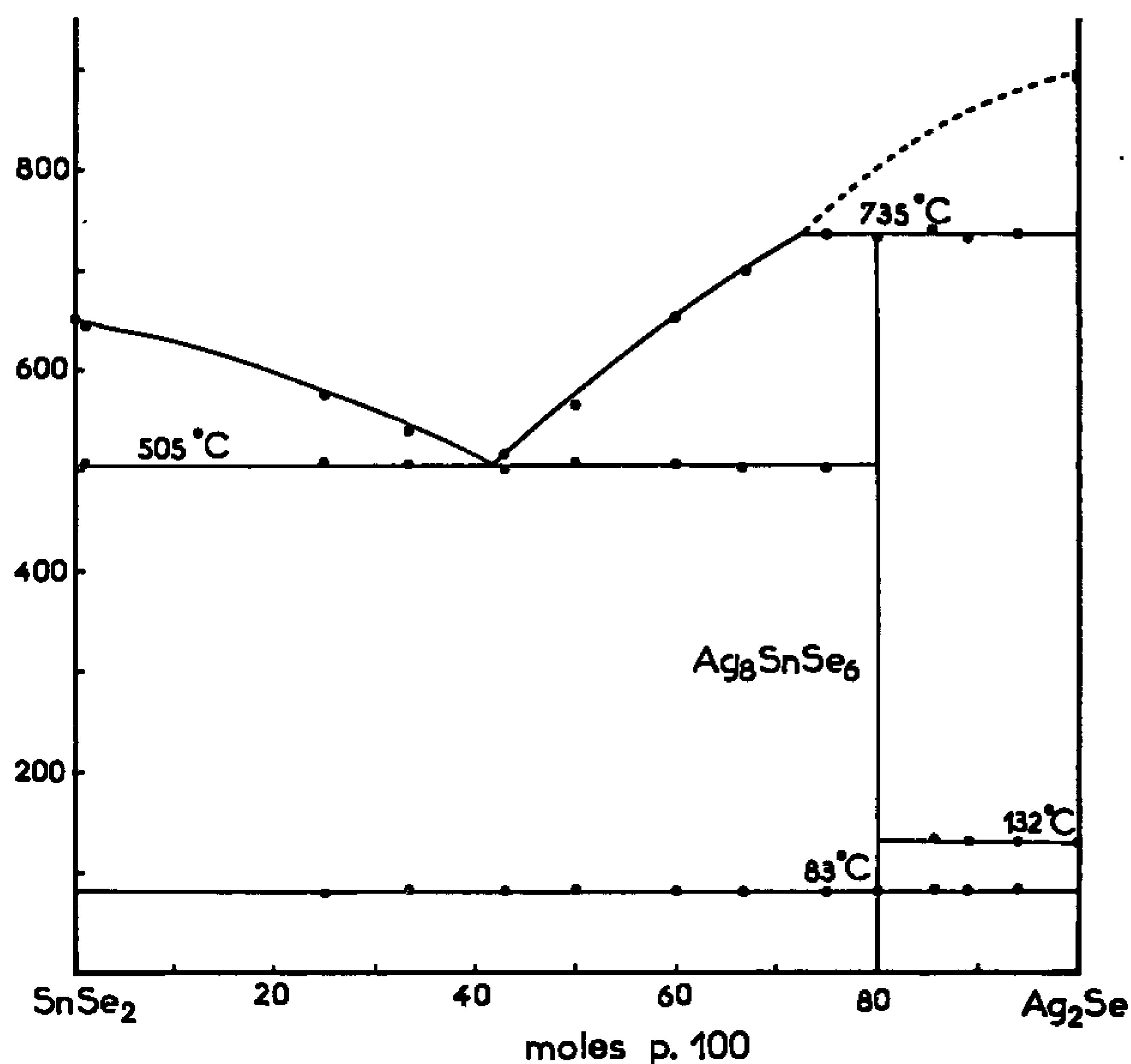
Le diagramme de phases a été établi par analyse thermique différentielle et par diffractométrie de rayons X à la température ordinaire et à chaud.

L'analyse thermique différentielle est effectuée en ampoules scellées, afin d'éviter l'action de l'air et la dissociation du diséléniure d'étain. Les échantillons, de quelques centaines de milligrammes, sont placés dans une ampoule de silice de 6 mm de diamètre extérieur ayant des parois de 0,5 mm d'épaisseur. Après scellement sous vide, les ampoules ont une longueur de 25 mm. Elles sont placées au contact du couple thermoélectrique, à l'intérieur d'une gaine de platine. Les couples, en nickel-chrome/constantan, assurent, après enregistrement, une sensibilité de 2 cm par degré à 500°C.

Les diagrammes d'analyse thermique ne révèlent la présence que d'un seul composé défini, de formule Ag_8SnSe_6. On remarque en particulier

l'absence de composé correspondant au Cu_2SnSe_3 décrit par Rivet [1] dans le système analogue où le cuivre prend la place de l'argent. Le composé Ag_8SnSe_6 subit une décomposition péritectique à 735 ± 5°C et un changement de phases réversible à 83 ± 3°C. Cette dernière transformation est extrêmement rapide et il ne nous a pas été possible d'isoler par trempe la forme stable à haute température.

Le séléniure d'argent présente également un changement de phase, à la température de 132 ± 3°C, mesure en accord avec celle de Boettcher,



Haase et Treupel [2]. Pour les compositions comprises entre Ag_8SnSe_6 et Ag_2Se, nous enregistrons les deux accidents thermiques correspondant aux changements de phases des deux composés.

Entre $SnSe_2$ et Ag_8SnSe_6 se forme un eutectique, dont la composition est approximativement Ag_2Se, $1{,}3SnSe_2$ et qui fond à 505 ± 3°C.

Tous les échantillons préparés ont été examinés par diffraction de rayons X. Les formes stables à chaud de Ag_8SnSe_6 et de Ag_2Se ont été étudiées à l'aide d'un dispositif se montant sur le goniomètre d'un diffractomètre, et permettant d'atteindre 400°C. Nos diffractogrammes ont été réalisés à 150 et 200°C; à de telles températures il n'est pas nécessaire de protéger les produits de l'action oxydante de l'air.

La forme de Ag_8SnSe_6 stable à la température ordinaire peut être décrite dans le système cubique avec $a = 11{,}07 \pm 0{,}06$ Å. Elle est probablement identique à celle décrite par Hahn et coll. [3], dans le groupe d'espace O_2-P $4_2 32$, avec $a = 10{,}96$ Å. On doit cependant souligner une

Diagramme de diffraction de Ag_8SnSe_6 *fait à* 200°C.

Intensités relatives.	d(Å).	Indices.	Intensités relatives.	d(Å).	Indices.
27	3,35	311	14	1,676	622
100	3,21	222	14	1,559	551–711
33	2,554	331	28	1,445	553–731
41	2,268	422	11	1,310	822–660
81	2,139	333–511	9	1,283	751–555
79	1,967	440	11	1,277	662
32	1,886	531	9	1,221	911–753
14	1,854	600–442	5	1,165	931
21	1,757	620	11	1,136	844
8	1,697	533			

Diagramme de diffraction de Ag_8SnSe_6 *fait à* 20°C.

Intensités relatives.	d(Å).	Indices.	Intensités relatives.	d(Å).	Indices.
4	3,91	220	7	2,479	420
7	3,67	221–300	14	2,434	421
4	3,52	310	28	2,360	332
30	3,35	311	40	2,257	422
100	3,21	222	17	2,215	500–430
5	3,07	320	28	2,174	510–431
14	2,98	321	89	2,130	511–333
17	2,69	322–410	82	1,955	440
28	2,60	330–411	40	1,868	531
34	2,54	331			

dispersion assez importante des valeurs du paramètre a calculées à partir de certaines des raies du diffractogramme. La forme stable au-dessus de 83°C est cubique à faces centrées, avec cette fois une bonne concordance des valeurs. A 200°C, nous avons trouvé $a = 11,12 \pm 0,02$ Å. Nous avons contrôlé qu'après refroidissement, on retrouvait le diagramme caractéristique de la forme de basse température.

Nous avons étudié de la même façon les deux formes de Ag_2Se. Leurs systèmes cristallins ont été décrits par Boettcher, Haase et Treupel ([2]). La forme stable à basse température serait quadratique et la forme stable à haute température serait cubique du type cuprite avec $a = 4,98$ Å. S'il ne nous a pas été possible d'interprèter le diagramme de rayons X de la première forme dans un réseau quadratique, nous avons par contre pu confirmer l'existence d'un réseau cubique pour la seconde, avec $a = 4,98 \pm 0,01$ Å.

Les propriétés électriques de Ag_8SnSe_6 seront décrites ultérieurement.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

([1]) J. Rivet, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 243.
([2]) A. Boettcher, G. Haase et H. Treupel, *Z. angew. Phys.*, 7, 1955, p. 478.
([3]) H. Hahn, H. Schulze et L. Sechser, *Naturwiss.*, 15, 1965, p. 451.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté de Pharmacie*, 4, *avenue de l'Observatoire, Paris*, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le nitrosyle disulfate de potassium.* Note (*) de MM. **Pierre Legrand**, **Michel Wartel** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs préparent $KNOS_2O_7$ par action de dioxyde d'azote sur le disulfate acide de potassium. $KNOS_2O_7$ est thermiquement stable jusque vers 200°. Par action de HCl il donne du disulfate acide de potassium et NOCl. La réaction inverse quoique lente, permet aussi d'aboutir à $KNOS_2O_7$. Par action de $HNOS_2O_7$ sur KNO_3 à 40° on obtient partiellement $KNOS_2O_7$.

Une étude antérieure [1] indique une préparation ainsi que quelques propriétés du disulfate acide de potassium, composé qui était à peine connu [[2], [3]]. Par ailleurs, Wartel et Heubel [4] ont signalé l'existence de l'acide nitrosyle disulfurique $NOHS_2O_7$. Les deux composés peuvent être envisagés comme dérivés de l'acide disulfurique et, comme $(NO)_2S_2O_7$ et $K_2S_2O_7$ respectivement sont bien connus, il manquait dans cette série le nitrosyle disulfate de potassium $KNOS_2O_7$, sel de l'acide nitrosyle disulfurique.

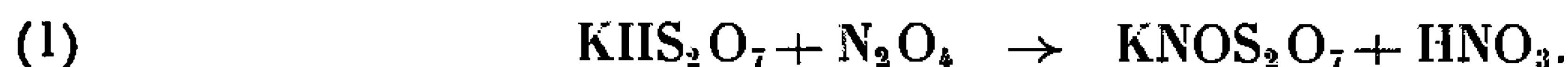
Plusieurs méthodes de préparation peuvent être envisagées :

— Action sur KHS_2O_7, soit de N_2O_4, soit de NOCl.

— Action d'un sel de potassium sur $NOHS_2O_7$. Dans ce cas le produit obtenu n'est pas pur.

— Une troisième méthode partant de $KHSO_4$ nous paraît pouvoir donner le même résultat, mais elle n'a pas encore été essayée.

Le dioxyde d'azote apparaissant dans ses réactions habituelles comme un nitrate de nitrosyle, le schéma suivant paraissait, en cas de réaction, le plus probable :



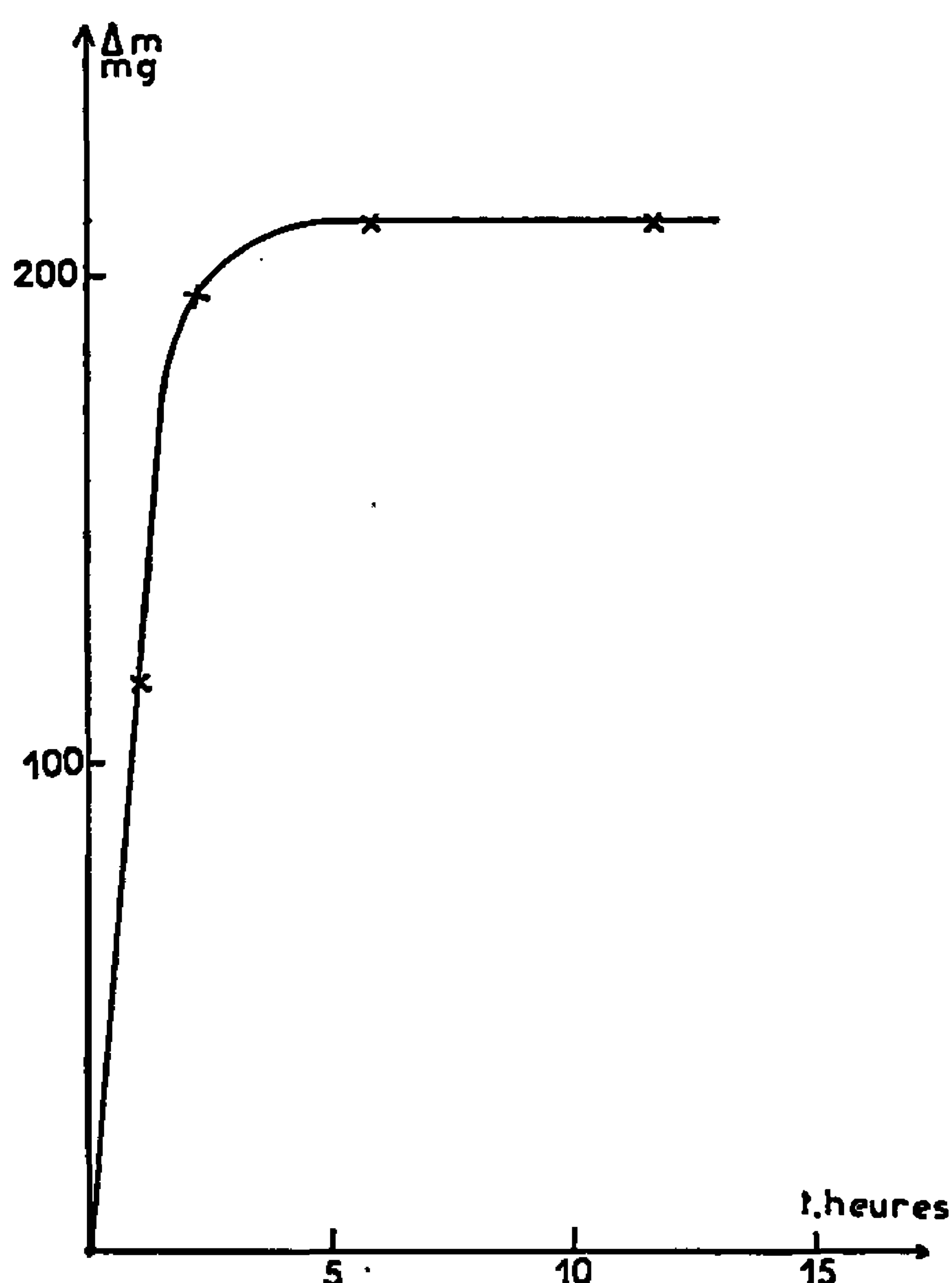
$$KHS_2O_7 + N_2O_4 \rightarrow KNOS_2O_7 + HNO_3. \quad (1)$$

Le dioxyde d'azote sec, gazeux, dilué par de l'azote traverse une couche de disulfate acide de potassium déposé sur un verre fritté soudé dans un réacteur tubulaire. Ce réacteur peut être isolé au moyen de deux robinets à vide et il est d'une taille telle que sa pesée soit possible sur une balance de précision.

Dans les conditions de l'essai, l'effet thermique est imperceptible. La réaction est néanmoins rapide; en effet, au début au moins, le gaz est absorbé en totalité par KHS_2O_7.

Le degré d'avancement de la réaction est déterminé par pesées successives après élimination de HNO_3 par l'azote sec à 40° pendant au moins 1 h avant chaque pesée, les quantités de HNO_3 formées à chaque passage étant de l'ordre de 250 mg au maximum. L'augmentation de poids est terminée après 4 h (*voir* figure) pour un échantillon de $7{,}2.10^{-3}$ moles de KHS_2O_7 (soit 1,550 g) et la fixation totale correspond à mieux que 1 % au remplacement de 1 H par 1 NO.

Dans le piège de sortie, on condense la phase vapeur soit l'acide nitrique et le N_2O_4 excédentaire. Si l'on prend soin d'écarter le piège avant la fin de réaction pour éviter au maximum N_2O_4 excédentaire, le dosage de l'azote total et de l'azote réducteur permet de caractériser sans ambiguïté la présence d'acide nitrique qui se trouve, sous forme de gouttes, ne se vaporisant que bien au-dessus de 22°.



Par ailleurs, le dosage du solide résiduel correspond à $KNOS_2O_7$ ainsi que le montrent les résultats ci-dessous.

Masse.	$S \times 10^3$.	$N \times 10^3$.	N réd. $\times 10^3$.	$H^+ \times 10^3$.	$K \times 10^3$.	Bilan pondéral (g).
1,000 g....	7,98	4,02	3,82 (*)	16,1	4,00	0,980
1,000 g....	8,05	4,02	3,85 (*)	16,1	4,02	0,985

(*) Le défaut en azote réducteur est dû à la méthode de dosage qui donne toujours un résultat par défaut.

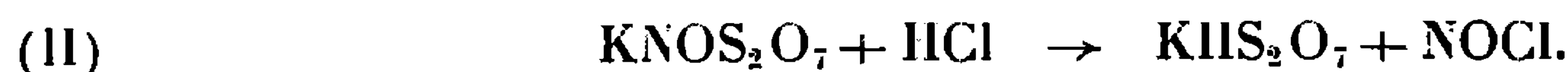
Il restait à vérifier que le produit de réaction n'était pas un mélange de $(NO)_2S_2O_7$ et $K_2S_2O_7$ en quantités stœchiométriques, ce qui aurait conduit aux mêmes résultats analytiques.

Une première preuve en faveur du composé défini est apportée par le spectre de diffraction X différent de celui de $K_2S_2O_7$ et de $(NO)_2S_2O_7$.

Un autre argument en faveur du composé défini est basé sur l'action de HCl anhydre.

En effet, si l'on fait réagir HCl anhydre à température ordinaire sur le solide obtenu par la réaction (I) on constate que la prise d'essai subit une perte de poids assez rapide et qui, à la fin, correspond approximati-

vement à 29 mg par millimole de $KNOS_2O_7$, soit au remplacement de NO par H suivant :



(II) $$KNOS_2O_7 + HCl \rightarrow KHS_2O_7 + NOCl.$$

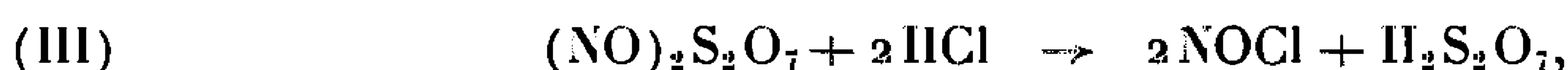
NOCl est caractérisé par spectroscopie infrarouge et le dosage du résidu montre qu'il s'agit de KHS_2O_7 avec des traces d'azote. Le spectre de diffraction X est rigoureusement superposable à celui du solide de départ de la réaction (I). Voici un exemple de dosage :

	Trouvé.			Calculé.	
Masse dosée.	$S \times 10^3$.	$N \times 10^3$.	$H^+ \times 10^3$.	$H^+ \times 10^3$.	Masse.
1,000 g...	9,08	0,25	13,87	13,7	0,989 g

Bilan acidité et bilan pondéral sont faits en admettant que l'azote résiduel est dû à $KNOS_2O_7$ restant, ce qui correspond à 5,5 % en moles non transformées. Ils coïncident dans ce cas à 1 % près avec la théorie.

Si analytiquement on pouvait attendre un résultat analogue en faisant réagir HCl sur le mélange stœchiométrique $(NO)_2S_2O_7 + K_2S_2O_7$ et que l'action de HCl sur un tel mélange synthétique libère effectivement NOCl, le solide jaunit rapidement dans ce cas et devient très vite pâteux puis partiellement liquide.

Ayant vérifié préalablement que $K_2S_2O_7$ ne réagissait pas dans ces conditions avec HCl on ne peut guère imaginer ici que la réaction

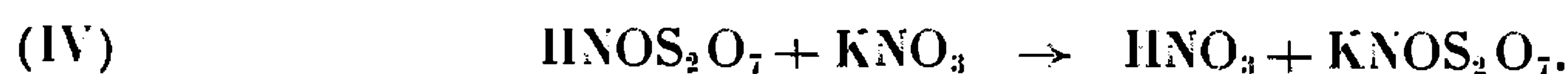


(III) $$(NO)_2S_2O_7 + 2HCl \rightarrow 2NOCl + H_2S_2O_7,$$

c'est-à-dire un processus qui met en évidence l'existence préalable dans les conditions présentes, d'un mélange. D'ailleurs, après (III), il est impossible d'obtenir un diffractogramme avec une chambre Nonius.

Comme (I) se fait sans difficulté avec le « nitrate de nitrosyle » nous avons essayé de faire réagir le chlorure de nitrosyle, c'est-à-dire tenté la réaction inverse de (II).

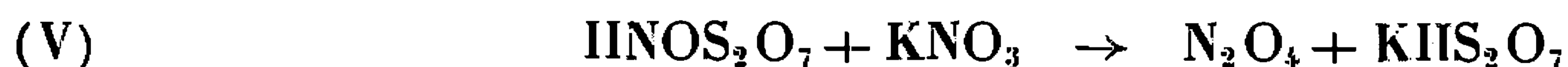
En faisant réagir NOCl gaz à température ambiante sur KHS_2O_7 déposé sur une fritte, on constate qu'après 24 h de passage du gaz 20 % en moles seulement de KHS_2O_7 sont transformés en $KNOS_2O_7$. La réaction est plus rapide avec NOCl liquide à l'ébullition (à reflux). Les dosages montrent qu'après 3 h, 46 % de KHS_2O_7 sont transformés. Après 11 h ce pourcentage atteint 80 et après 49 h, 93. Le spectre obtenu dans ce dernier cas coïncide avec celui de $KNOS_2O_7$. Un autre essai a été fait en vue d'obtenir $KNOS_2O_7$. Il s'agit de la réaction de l'acide nitrosyle disulfurique sur le nitrate de potassium. L'expérience [1] nous ayant montré en effet que les nitrates réagissaient facilement avec les H acide, nous espérions obtenir :



(IV) $$HNOS_2O_7 + KNO_3 \rightarrow HNO_3 + KNOS_2O_7.$$

Après mélange stœchiométrique, les réactifs sont portés à 40° pendant 24 h, sous un courant d'azote qui entraîne la phase volatile.

Celle-ci contient certainement HNO_3 mais aussi N_2O_4 ce qui laisse supposer une réaction parasite de type



(V) $$HNOS_2O_7 + KNO_3 \rightarrow N_2O_4 + KHS_2O_7$$

ou



(VI) $$HNOS_2O_7 + 2\,KNO_3 \rightarrow N_2O_4 + HNO_3 + K_2S_2O_7.$$

Superposition de (IV) et (VIII)

En fait le diffractogramme du solide résiduel permet de caractériser $KNOS_2O_7$ et une forme basse température de $K_2S_2O_7$, identifiée par ailleurs. Ceci justifie l'intervention de la réaction (VI).

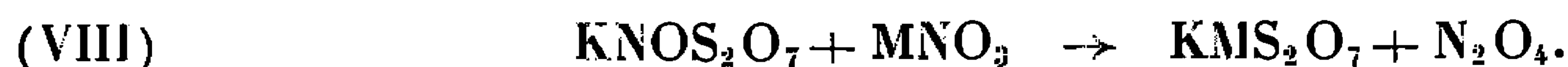
Le dosage peut s'interpréter en admettant que le solide est constitué de $KNOS_2O_7$, $K_2S_2O_7$ et $NOHS_2O_7$ en excès dans des rapports moléculaires voisins de 1/0,3/0,3.

Le fait que les deux derniers chiffres soient approximativement égaux s'explique facilement en admettant (VI). L'augmentation de poids du résidu solide et la libération de HNO_3 par passage de dioxyde d'azote à 40° s'interprête alors ([4]), par la réaction



(VII) $$HNOS_2O_7 + N_2O_4 \rightarrow HNO_3 + (NO)_2S_2O_7.$$

$KNOS_2O_7$ n'a jamais été signalé à notre connaissance. Il est thermiquement stable jusque vers 200° sous régime dynamique (150°/h). La perte de poids entre 200 et 340° correspond sensiblement à 1/2 $(NO)_2S_2O_7$ au point de vue pondéral et il reste du disulfate de potassium. Par réaction avec les nitrates on libère entre 60 et 170° une mole de N_2O_4 par mole de $KNOS_2O_7$ suivant



(VIII) $$KNOS_2O_7 + MNO_3 \rightarrow KMS_2O_7 + N_2O_4.$$

L'étude des autres propriétés est en cours.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

([1]) M. Wartel, S. Noël et J. Heubel, *Revue de Chimie minérale*, 1967 (sous presse); *voir* aussi S. Noël, M. Wartel, R. De Jaeger, B. Vandorpe et J. Heubel, Communication à l'Assemblée annuelle de la Société chimique de France, Mulhouse, mai 1966.

([2]) Schultz-Sellack, *Chem. Ber.*, 4, 1871, p. 111.

([3]) D'Ans, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 80, 1913, p. 243.

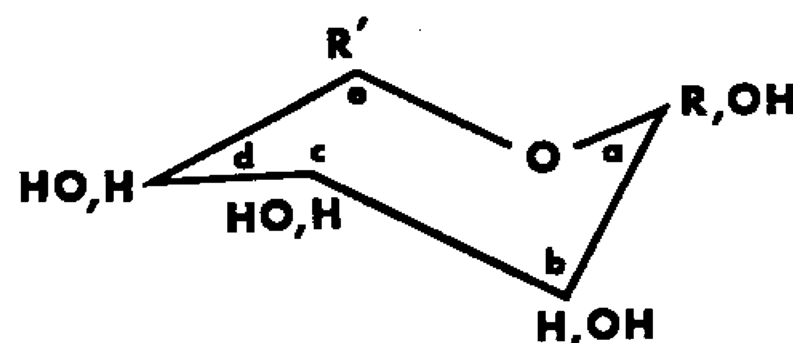
([4]) M. Wartel et J. Heubel, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5509.

(*Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale,*
B. P. n° 36, *Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dichroïsme circulaire et configuration dans la série des sucres.* Note (*) de MM. **Léon Velluz**, Membre de l'Académie, et **Maurice Legrand.**

Les combinaisons molybdiques des sucres présentent un dichroïsme mesurable entre 210 et 350 nm, composé de trois bandes. Les domaines de longueur d'onde dans lesquels se situent ces bandes, ainsi que le signe de l'activité optique, permettent de fixer la configuration des deux carbones du cycle pyranosique suivant immédiatement la fonction hémicétalique. Le rapport molybdate-sucre a été déterminé. Il n'est pas le même pour toutes les structures examinées.

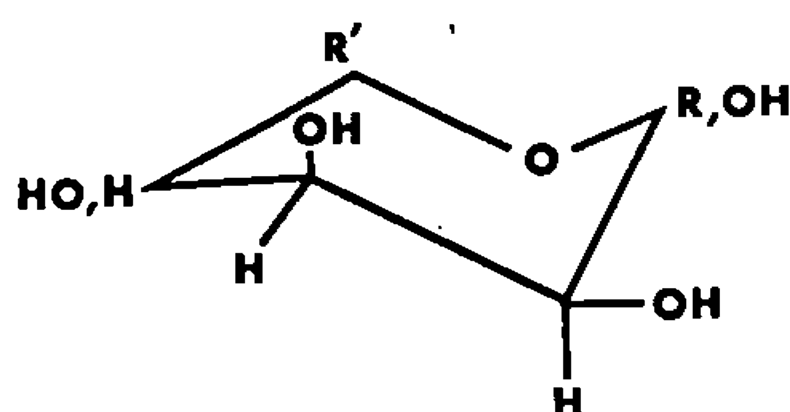
Dans l'état actuel de sa détermination [1], l'effet Cotton n'est pas directement mesurable dans le groupe des sucres de formule générale (I), où il se trouve encore à la limite de sensibilité du domaine spectral des dispositifs d'étude. Force est donc, dans ce cas, de recourir à certains artifices, en particulier aux complexes molybdiques connus depuis Gernez, Tanret et Darmois [[2], [3], [4]].





Type A

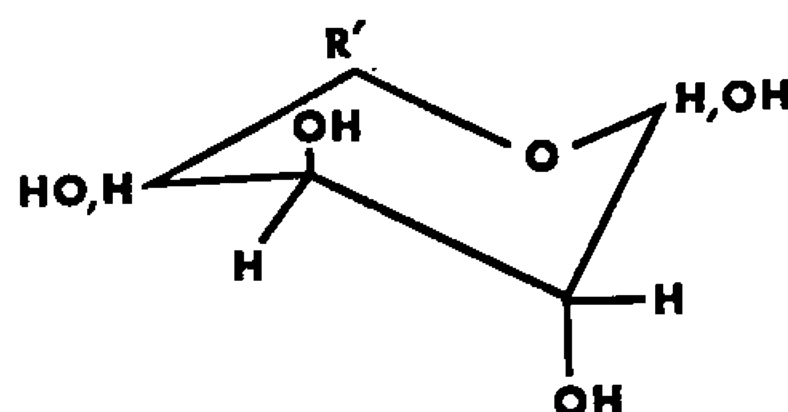
Type B



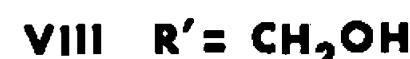




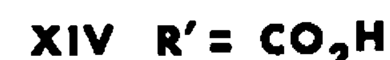


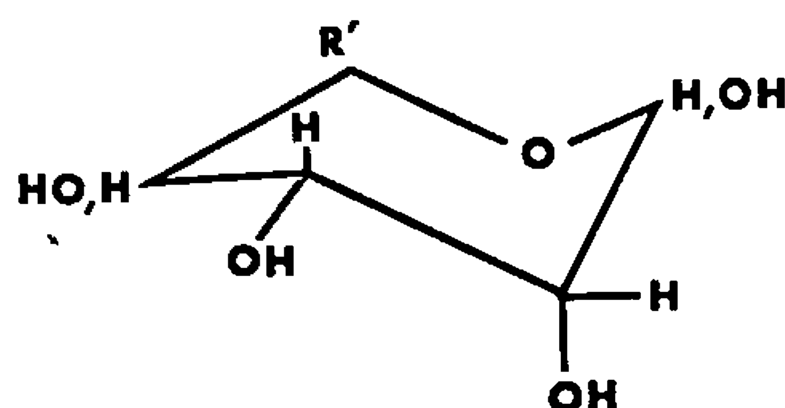


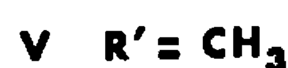




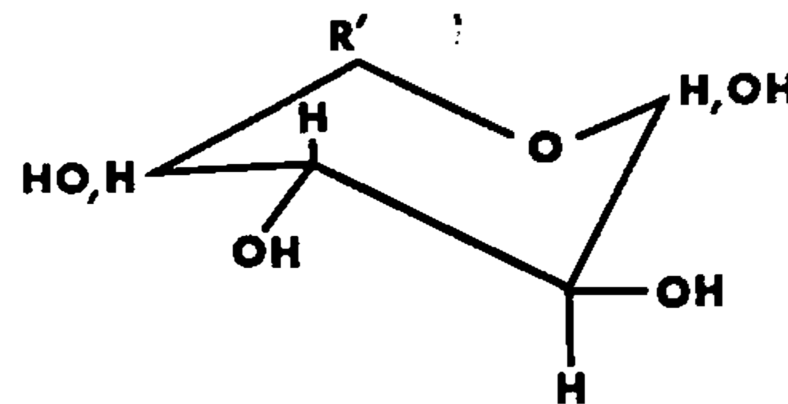


















Comme nous le montrons dans cette Note, de telles combinaisons présentent un dichroïsme circulaire notable entre 350 et 210 nm, dont l'origine est à rechercher dans les transitions du groupe molybdique rendues asymétriques par le voisinage de l'ose. L'effet Cotton se poursuit même plus loin dans l'ultraviolet, mais dans cette région la mesure n'est plus possible par suite de la trop forte absorption du chromophore.

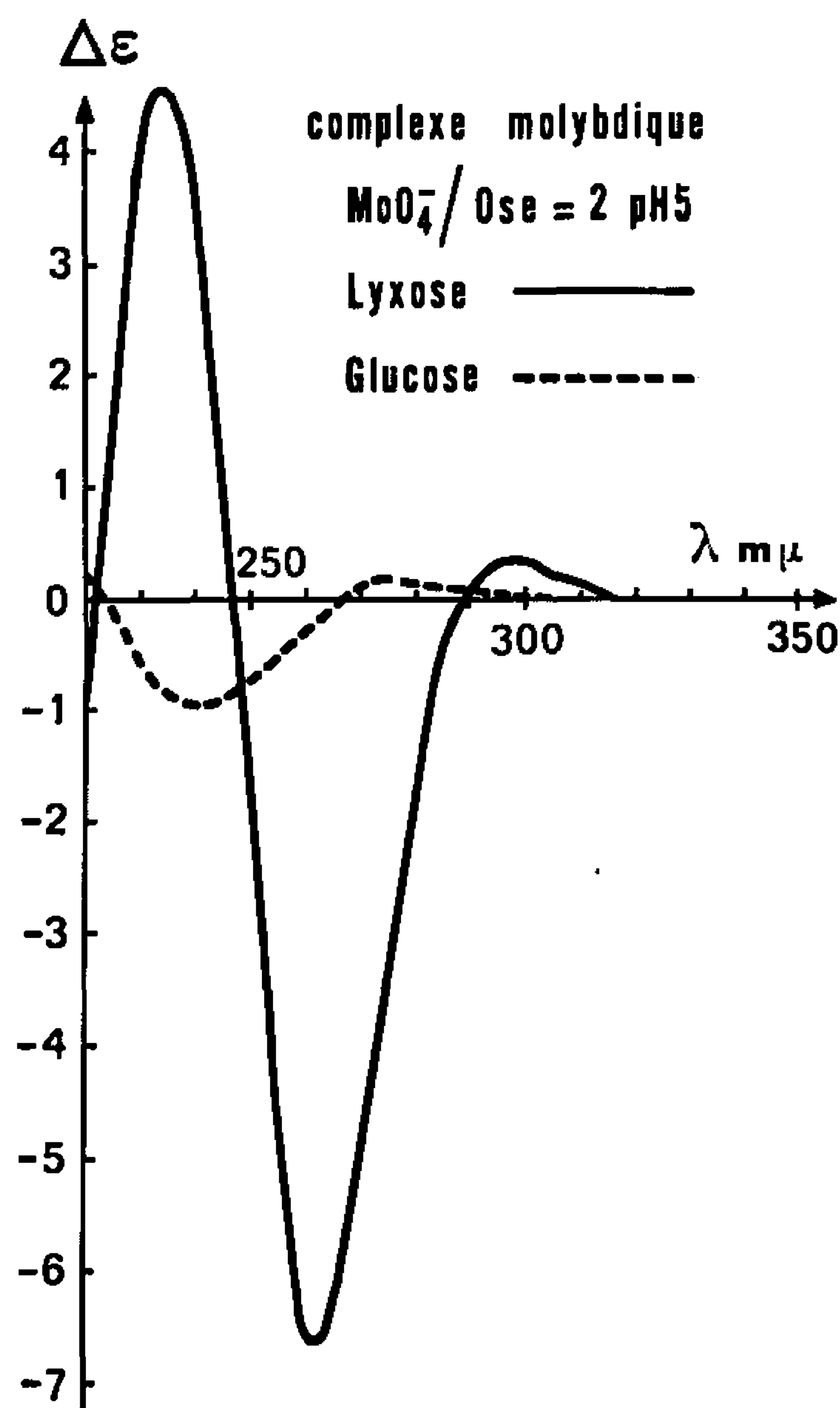


Fig. 1.

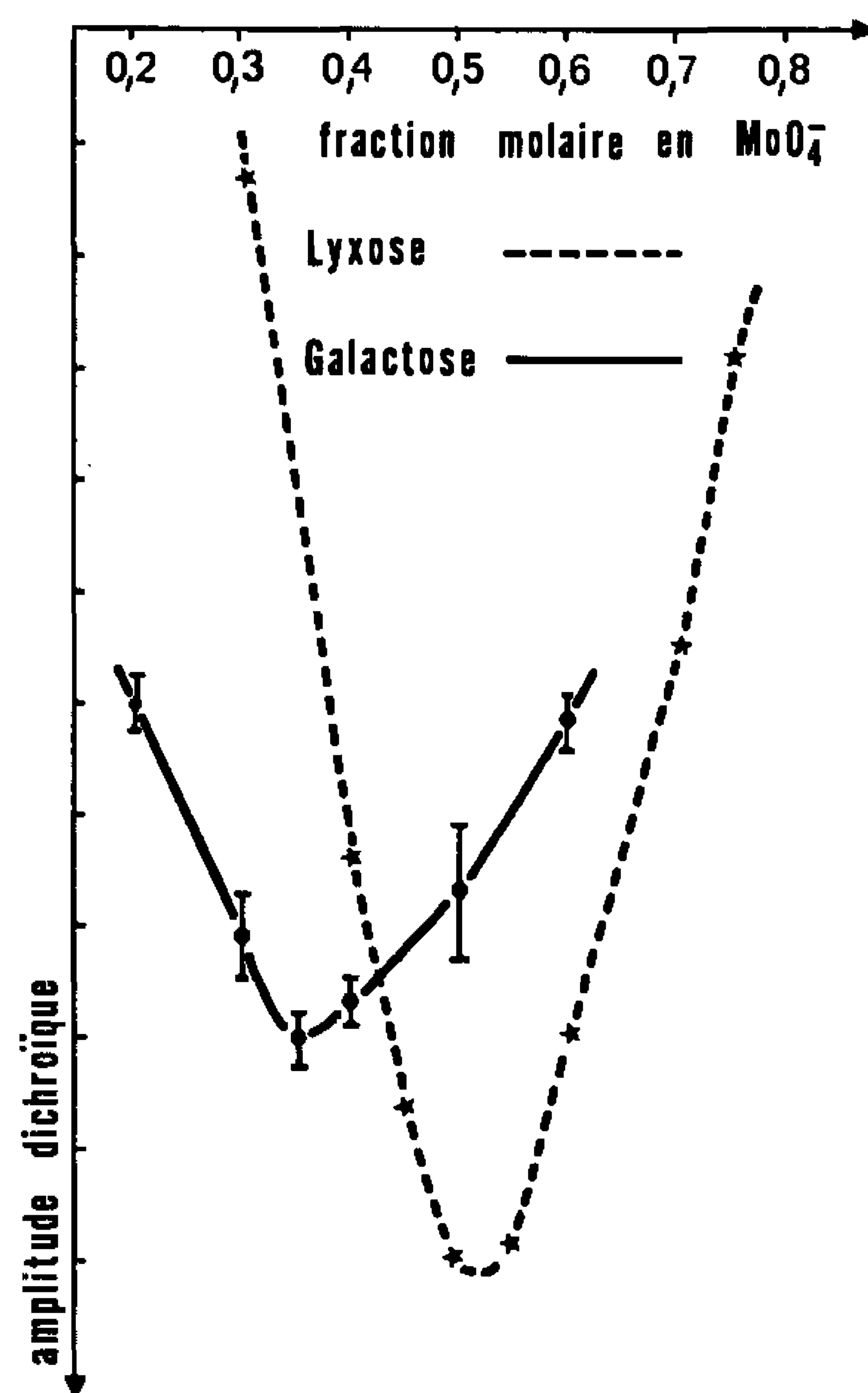


Fig. 2.

Dans leur aspect général (*fig.* 1), les courbes établies sur dix sucres présentent trois bandes dans les domaines de longueur d'onde suivants : (I) 295-315 nm, (II) 260-280 nm, (III) 230-245 nm. Elles ont été obtenues sur des solutions 0,1 M en ose et 0,2 M en molybdate, à pH 5 et sous une épaisseur de l'ordre du centième de millimètre (5).

Les conclusions suivantes peuvent être actuellement déduites.

1° Contrairement aux données établies par ionophorèse (6), mais en accord avec Tanret (3) et plus récemment Bayer et Voelter (7), l'existence d'un dérivé molybdique n'impose en rien que trois hydroxyles contigus dans la molécule de sucre soient dans la relation stérique *cis-cis* OH (ax.), OH (éq.), OH (ax.). Les combinaisons répondant à cette configuration, que nous appelons ici de type A, se distinguent toutefois des autres (type B) de plusieurs manières (*voir* tableaux I et II). La bande dichroïque II s'y place entre 260 et 270 nm au lieu de 270-280 pour le type B. Le domaine

de la bande III s'y étend de 230 à 237 contre 240-245 nm. De façon générale, les intensités dichroïques sont plus fortes, parfois très supérieures.

Les signes toujours opposés des bandes II et III fixent l'orientation de l'hydroxyle au niveau du carbone du cycle pyranosique adjacent à la fonction hémicétalique. De surcroît, en bénéficiant des différences observées entre les sucres A et B, on peut définir la configuration de l'hydroxyle voisin du précédent, puisque ce deuxième OH est en classe A de même configuration que le premier, de configuration opposée en classe B. Quant à la bande I, elle fournit une aide supplémentaire dans la distinction des types A et B : son signe est en effet le même que celui de la bande III en série A, tandis que son amplitude est pratiquement nulle en série B.

Ainsi, sur les bases précédentes, il est permis, par l'examen du dichrogramme de la combinaison molybdique d'un sucre, de décider de l'orientation des hydroxyles au niveau des deux carbones faisant suite à la fonction hémicétalique. Pour les sucres A, la séquence de signe $+-+$ pour les bandes I, II et III, correspond aux configurations S, S, et la séquence $-+-$ aux configurations R, R. Pour les sucres B, la suite $0+-$ correspond à la configuration R au niveau du carbone voisin du carbonyle et S pour le suivant, tandis que la séquence antipodale $0-+$ correspond aux configurations opposées.

Ces corrélations semblent bien s'appliquer aux aldoses et aux cétoses de type A. Toutefois, il convient de limiter actuellement leur champ d'application aux aldoses dans le cas des sucres de type B.

2° Le dichroïsme circulaire se prête particulièrement bien à la détermination du rapport molybdate-sucre par la méthode de Job. En effet, la concentration du complexe est ici directement proportionnelle à l'intensité dichroïque, et sa détermination n'est pas gênée par la présence à l'état libre des constituants de la combinaison molybdique : il en est ainsi car le sucre seul n'offre pas de dichroïsme dans la zone de mesure et le molybdate ne présente évidemment pas d'activité optique.

Appliquée à un sucre du type A, le lyxose par exemple, la méthode de Job conduit à un rapport molybdate-sucre de 1 (*fig.* 2), confirmant ainsi des mesures antérieures [(7), (8)]. Le résultat obtenu avec les sucres du type B est différent, avec un rapport calculé qui n'est plus que de 0,5 (*fig.* 2). Les combinaisons molybdiques des deux types de sucres sont donc distinctes. Nous avons pu mettre en évidence cette donnée nouvelle grâce à la plus grande sensibilité et à la spécificité plus marquée du dichroïsme circulaire, comparé à la polarimétrie. Le fait explique, en outre, les légères variations des dichroïsmes des deux types de sucre, signalées précédemment.

3° La combinaison molybdique des sucres est relativement labile. L'étude de la concentration du complexe en fonction de doses croissantes de molybdate ajoutées à une solution d'ose de concentration fixe permet en effet de déduire que la constante d'équilibre K est comprise entre 5.10^{-3}

et 10^{-3}. L'essai a été pratiqué sur le lyxose (type A) et le galactose (type B), la concentration du complexe étant déterminée par la mesure de la densité dichroïque au maximum de la bande II, pour le lyxose, et de la bande III pour le galactose.

La formation du complexe dépend, comme prévu, du pH de la solution [([8]), ([9])]. Pour une concentration donnée en molybdate et en sucre, le dichroïsme passe par un maximum vers pH 5. La variation est lente du côté acide, plus rapide du côté alcalin.

4° Sans preuve particulièrement décisive, il semble avoir été admis que les sucres réagissaient avec le molybdate sous leur forme cyclique hémi-acétalique. Cette présomption paraît ici justifiée pour deux motifs.

La première raison est la différence de comportement des oses et des polyols acycliques à l'égard du molybdate. Les polyols acycliques donnent un rapport métal-sucre de 2 ([9]), que nous avons vérifié sur le sorbitol par la méthode de Job. Si les sucres réagissaient sous la forme acyclique, tout laisse penser qu'on devrait trouver cette valeur 2 pour leur combinaison molybdique. Ce n'est pas le cas, nous venons de le voir, d'où la préférence pour une forme cyclique.

La deuxième raison se dégage de l'examen des tableaux I et II. L'homogénéité des corrélations entre les signes des bandes et la configuration des carbones *a* et *b* de la formule (I) n'est en effet explicable que si l'hydroxyle hémicétalique participe à la formation du complexe. Cette idée se trouve renforcée par le fait que l'α-méthylglucoside ne donne pas de combinaison molybdique. La présence nécessaire de l'hydroxyle hémicétalique implique alors l'existence de l'ose sous forme cyclique.

5° La substitution sur le carbone *e* [formule (I)] peut être indifféremment H, CH_3 ou CH_2OH, sans qu'il s'ensuive une modification notable de l'effet Cotton. Sans doute les tableaux I et II ne présentent-ils pas l'ensemble nécessaire pour étayer directement cette affirmation, car il aurait fallu disposer des énantiomères de certains sucres. Mais puisque les dichroïsmes de deux énantiomères ne diffèrent que par le signe, il est facile de déduire des tableaux en question les termes cherchés. Ainsi, d'une part le mannose [formule (II)], le lyxose [formule (III)], et l'énantiomère du rhamnose (énant. V), d'autre part l'arabinose (XI), le fucose (X) et l'énantiomère du galactose (énant. VII) autorisent des comparaisons valables.

A l'inverse, l'influence directe d'une fonction carboxylique sur le même carbone *e* apparaît beaucoup plus importante, comme le montre le cas de l'acide glucuronique (XIV). La combinaison molybdique de cet acide diffère de celui du glucose en ce que le rapport molybdate-sucre est de 1 et que son dichroïsme est plus fort. Malgré ces caractéristiques, l'acide glucuronique ne doit pas être rangé avec les sucres du type A. Au vrai, nous sommes probablement là en présence d'un type de complexe différent de celui des oses, aussi bien A que B, et dans lequel le groupe

Tableau I.

Sucres de type A.

N°	Sucres.	Signes.	Bandes : nm (Δε) I.	II.	III.
II...	D-Mannose HO — CHO	+ — +	300 (+0,27)	260 (—3,42)	230 (+0,4)
III...	D-Lyxose HO — CHO	+ — +	300 (+0,34)	262 (—6,66)	235 (+4,5)
IV...	D-Tagatose HO — C(=O) — CH_2OH	+ — +	295 (+1,0)	260 (—6,15)	232 (+1,4)
V....	L-Rhamnose CH_3 — CHO	— + —	295 (—0,17)	260 (+1,04)	230 (—0,2)
VI...	D-Ribose HO — CHO	— + —	305 (—0,43)	270 (+0,63)	230 (—2,1)

Tableau II.

Sucres de Type B.

N°	Sucres.	Signes.	Bandes : nm (Δε). I.	II.	III.
VII...	D-Galactose HO — CHO	0 0 —	310 (≠ 0)	270 (≠ 0)	245 (—1,2)
VIII...	D-Glucose HO — CHO	0 + —	300 (≠ 0)	275 (+0,13)	240 (—0,9)
IX....	D-Xylose HO — CHO	0 + —	300 310 (≠ 0)	275 (+0,44)	242 (—1,6)
X.....	L-Fucose CH_3 — CHO	— 0 +	290 295 (—0,13)	270 (≠ 0)	243 (+0,6)
XI....	D-Arabinose HO — CHO	0 — +	300 (≠ 0)	280 (—0,1)	240 (+0,7)
XII...	D-Altrose HO — CHO	0 — +	300 (≠ 0)	275 (—0,6)	242 (+1,7)
XIII...	D-Sorbitol HO — CH_2OH	+ + —	300 (≠ 0)	275 (+2,2)	240 (—7,7)
XIV...	Acide D-glucuronique HO_2C — CHO	+ + —	300 (≃ +)	280 (+1,2)	240 (—8,6)

carboxylique participe, en même temps que les hydroxyles du pyranose, à la liaison avec le chromophore. Cette hypothèse semble étayée par le fait que le pH optimal de stabilité est 3 dans ce cas au lieu de 5 pour les oses neutres.

Pour ce qui est néanmoins de la détermination de configuration, l'acide glucuronique suit les propositions déduites des tableaux I et II, sans constituer une exception.

En bref, la mesure nouvelle du dichroïsme circulaire sur les complexes molybdiques des sucres est favorable à l'étude de la configuration des hydroxyles. Elle offre un intérêt particulier au niveau des deux carbones cycliques qui suivent immédiatement le groupe hémicétalique.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) L. Velluz, M. Legrand et M. Grosjean, *Optical Circular Diehroism*, 1965 (Verlag Chemie, Academic Press); cf. *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603 et 77, 1965, p. 842.

(2) D. Gernez, *Comptes rendus*, 112, 1891, p. 1360.

(3) G. Tanret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4) 29, 1921, p. 670.

(4) E. Darmois et coll., *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 294 et 195, 1932, p. 707; *J. Chim. Phys.*, 28, 1931, p. 149.

(5) Les déterminations ont été effectuées avec la collaboration de R. Viennet et M. Mansart.

(6) E. J. Bourne, D. H. Hutson et H. Weigel, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4252.

(7) E. Bayer et W. Voelter, *Annalen*, 696, 1966, p. 194.

(8) J. T. Spence et S. C. Kiang, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 244.

(9) A. Honnelaitre, *Ann. Chim.*, (10) 3, 1925, p. 5.

(102, *route de Noisy, Romainville, Seine-Saint-Denis.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet des substituants sur la photooxydation des systèmes aromatiques. Premier exemple d'isolement d'un photooxyde en série naphtalénique; sa dissociation thermique.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy**, **Christian Delétang** et **Jean-Jacques Basselier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le diméthoxy-1.4 diphényl-5.8 naphtalène V, apte à sensibiliser la photooxydation du tétraphénylfulvène III, peut lui-même subir une photooxydation directe à basse température. Le photooxyde en 1-4 formé, VI, libère son oxygène dès la température ordinaire. Sa structure est établie par une hydrolyse acide aboutissant à la diphényl-5.8 naphtoquinone-1.4, VIII, par l'intermédiaire de l'α-méthoxy-hydroperoxyde VII qui est isolable.

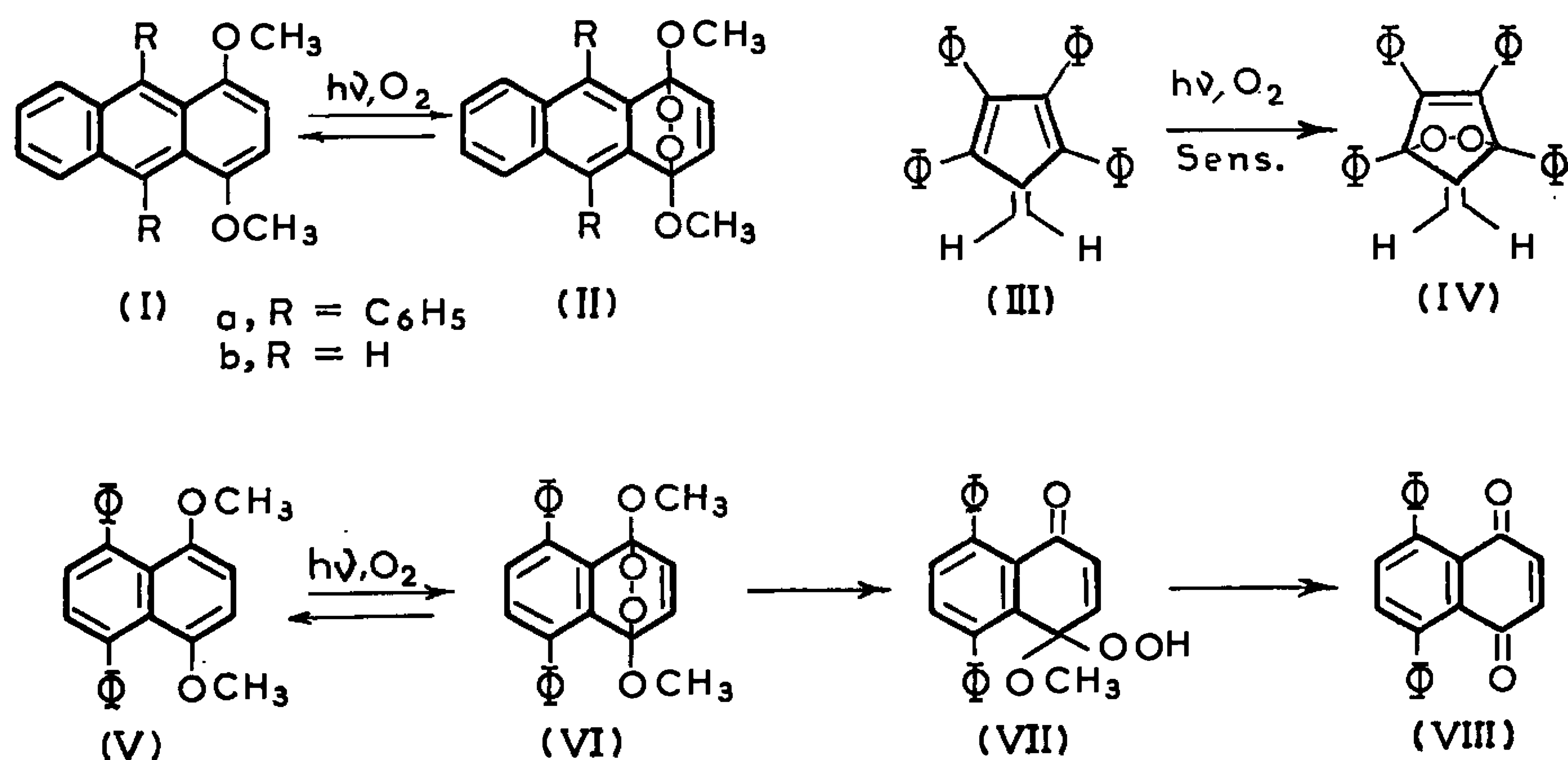
La possibilité d'une photooxydation en série naphtalénique a été envisagée, dès 1938, par Ch. Dufraisse et R. Priou (1), mais les essais effectués sur le naphtalène, puis sur le diphényl-1.4 naphtalène et certains de ses dérivés, se révélèrent négatifs sans qu'on puisse toutefois, avec ces auteurs eux-mêmes, les considérer comme réglant définitivement la question étant donné les conditions d'irradiation utilisées à l'époque, les mêmes que celles qui étaient employées alors pour l'anthracène.

Si l'on s'en rapporte au mécanisme qui semble actuellement le plus probable pour la photooxydation, celui qui la représente comme l'addition sur un système diénique conjugué d'une molécule d'oxygène excité à l'état singulet (2), aucune raison fondamentale ne paraît s'opposer à la photooxydation de dérivés naphtaléniques. Il est connu, en effet, que ces derniers peuvent donner des additions avec les philodiènes les plus réactifs [(3), (4)], d'autant plus facilement qu'ils portent des substituants appropriés (5). Pour ce qui est de la fixation de l'oxygène excité, les positions α du noyau naphtalénique sont certainement moins réactives que les sommets méso de l'anthracène, mais cette diminution de réactivité peut sans doute être compensée par l'introduction de substituants favorisants et, à cet égard les méthoxyles, contrairement aux phényles, sont à ranger parmi les plus efficaces. L'extrême rapidité de photooxydation en méso du diméthoxy-9.10 anthracène (6) et la fixation en 1-4 de l'oxygène sur divers anthracènes I, portant des méthoxyles sur ces sommets (7), nous en fournissent la preuve. Il semblait indiqué, par suite, de s'adresser à un dérivé naphtalénique diméthoxylé en 1-4.

Était à considérer également la stabilité du peroxyde éventuellement formé. On sait que, contrairement aux photooxydes-9.10, les photooxydes anthracéniques en 1-4, II, se dissocient dès la température ordinaire, mais aussi que la présence de phényles en méso est pour eux un facteur de stabilité; le peroxyde qui n'en possède pas, II *b*, étant difficilement isolable à l'état solide. On pouvait penser qu'en série naphtalénique le même voisinage ne pourrait qu'être favorable à l'isolement d'un peroxyde trans-

annulaire en 1-4. C'est ce qui nous a conduits à choisir pour notre étude le diméthoxy-1.4 diphényl-5.8 naphtalène, V. Ce composé n'était pas connu; nous l'avons préparé en méthylant à l'aide du sulfate de méthyle et de la potasse, la diphényl-5.8 naphtohydroquinone-1.4 qui était décrite [8]. Il se présente en cristaux jaune très pâle, $C_{24}H_{20}O_2$, F_{inst} 130-131°.

Pour que la photooxydation *directe* d'un tel composé fût possible une dernière condition restait à remplir, c'est que celui-ci puisse jouer lui-même le rôle de photosensibilisateur. Nous nous sommes assurés, dès l'abord, que c'était bien le cas pour V, en vérifiant qu'à faible concentration il accélère considérablement la photooxydation du tétraphénylfulvène III, ainsi que le font divers sensibilisateurs, photooxydables ou non [9]. Si l'on



irradie à l'aide d'une lampe à mercure haute pression, Philips S. P. 500, une solution éthérée rouge de III (1 g/l), contenue dans un récipient en verre, on constate que la décoloration est très lente et qu'après 1 h il reste encore 30 % d'hydrocarbure non transformé. L'adjonction d'une proportion minime de V (5 % en poids, soit 1 mole pour 20 de III) détermine une décoloration complète de la solution en 3 mn environ, qui correspond bien à la transformation de III en photooxyde IV, car ce dernier a été effectivement isolé en rendement élevé. On pouvait alors tenter la photooxydation directe de V.

Nous avons, par suite, soumis à l'irradiation de l'arc au mercure, « Philips S. P. 500 », une solution de V dans l'éther, suffisamment concentrée (5 g/l environ) et maintenue sous barbotage d'oxygène vers — 50° dans un récipient en pyrex. Dans ces conditions, on observe en quelques minutes la précipitation d'un produit incolore dont la quantité s'accroît par un refroidissement plus énergique (vers — 80°). Ce composé peut être isolé, par essorage et lavages rapides à l'éther refroidi, avec des rende-

ments allant jusqu'à 80 % (à partir de 0,25 g de V); il se décompose lentement dès la température ordinaire, très rapidement si on le chauffe vers 70°. En effectuant la décomposition, à cette température, dans le vide d'une chute à mercure, nous avons vérifié qu'elle fournissait bien de l'oxygène gazeux pratiquement pur (recueilli : 64 %) et le dérivé naphtalénique de départ V (récupéré : 80 %). On constate de plus, par projection sur un bloc chauffé, que cette dissociation, instantanée à partir de 110-120°, s'accompagne de l'émission d'une lueur bleue, nettement perceptible dans l'obscurité. L'analogie étroite qui se révèle ainsi avec la dissociation des photooxydes anthracéniques en 1-4, II, [10] était déjà très en faveur d'une attribution de la constitution photooxydique VI au produit d'irradiation.

Nous avons pu confirmer cette attribution par une hydrolyse acide en quinone 1-4, ainsi que nous l'avions fait pour les photooxydes II [7], mais une sensible différence s'est manifestée ici avec la série anthracénique. Pour être complète, l'hydrolyse à température ordinaire en quinone VIII nécessitait l'action prolongée d'une solution chlorhydrique plus concentrée que dans le cas précédent. Cette différence tenait sans doute à un accroissement de stabilité aux acides de l'intermédiaire VII, résultant de l'hydrolyse d'une seule fonction acétalique. C'est effectivement ce qui se passe car si l'on traite à — 50° le photooxyde VI (0,1 g) en solution dans le tétrahydrofuranne (20 cm^3), ou encore une solution irradiée de V, par un mélange HCl N/5 (10 cm^3)-éthanol (20 cm^3), on isole, par extraction ultérieure à l'éther, l'hydroperoxyde VII avec des rendements qui vont de 80 à 85 %. Cet α-méthoxy-hydroperoxyde VII, $C_{23}H_{18}O_4$, est assez stable pour qu'on puisse le recristalliser dans le benzène; il se présente en cristaux jaune pâle, F_{inst} 200-202° (décomp.), qui colorent instantanément les solutions acétiques de KI. Son spectre infrarouge [en KBr; ν_{O-H} à 3 370 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ à 1680 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ à 1640 cm^{-1}] s'accorde bien avec la constitution VII, de même que son spectre R. M. N. [appareil Varian A 60, solvant $CDCl_3$, référence Si $(CH_3)_4$] où l'on trouve 1 H mobile à 8,42 p. p. m. (—OOH), 3 H à 3,05 p. p. m. (—OCH_3), 12 H aromatiques dans la zone 7,2-7,4 p. p. m. et deux doublets centrés respectivement à 6,42 et 7,11 p. p. m., avec J = 10,5 Hz, qui correspondent aux 2 H couplés en 2 et 3.

Dans un milieu acide plus concentré que celui qui sert à le préparer, il subit la scission qu'on peut attendre chez un α-alcoxy-hydroperoxyde de ce type. Si on laisse reposer une vingtaine d'heures à température ordinaire sa solution dans le tétrahydrofuranne (0,1 g dans 20 cm^3) additionnée de HCl 2 N (10 cm^3), on extrait en effet, avec un rendement de 80 %, la diphényl-5.8 naphtoquinone-1.4, VIII, F_{inst} 141°, identifiée avec un échantillon authentique [8], tandis qu'on dose dans la portion aqueuse 85 % d'oxygène actif. L'hydroperoxyde VII est, en outre, rapidement réduit à froid par la triphénylphosphine en solution dans l'éther, ce qui conduit également à la quinone VIII (Rdt 80 %) du fait de l'instabilité prévisible de l'hémiacétal résultant.

Ces faits établissent nettement la nature photooxydique du produit qui se forme par irradiation du diméthoxy-1.4 diphényl-5.8 naphtalène V. A notre connaissance, c'est la première fois qu'on observe, à partir d'un dérivé naphtalénique, la formation d'un photooxyde isolable [*voir* ([11])], se dissociant au chauffage avec régénération d'oxygène et du corps de départ et, par suite, en tous points semblable à ceux des composés anthracéniques ou naphtacéniques. Contrairement à ce qui avait été antérieurement supposé, la structure acénique n'est donc pas indispensable au processus dit de l'*union labile de l'oxygène au carbone*. Toutefois pour l'instant, l'extension de la photooxydation à la série naphtalénique, et sans doute aussi benzénique, paraît conditionnée par la présence de substituants favorables.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) Ch. Dufraisse et R. Priou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 5, 1938, p. 611.

(2) C. S. Foote et S. Wexler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3880.

(3) R. C. Cookson et J. Dance, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 879.

(4) Ch. Dufraisse, J. Rigaudy et M. Ricard, *Tetrahedron*, 22, suppl. 2, 1966, sous presse.

(5) M. C. Kloetzel et H. L. Herzog, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1991.

(6) Ch. Dufraisse et R. Priou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 6, 1939, p. 1649.

(7) Ch. Dufraisse, J. Rigaudy, J. J. Basselier et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5031.

(8) Y. Lepage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2019.

(9) J. J. Basselier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2851.

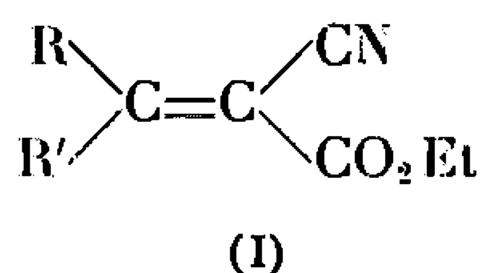
(10) Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 9, 1942, p. 171.

(11) La formation intermédiaire d'un photooxyde naphtalénique a été récemment postulée dans l'autoxydation photosensibilisée du paracyclonaphtane-[2.2], mais celui-ci n'a pas été isolé. H. H. Wasserman et P. M. Keehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4522.

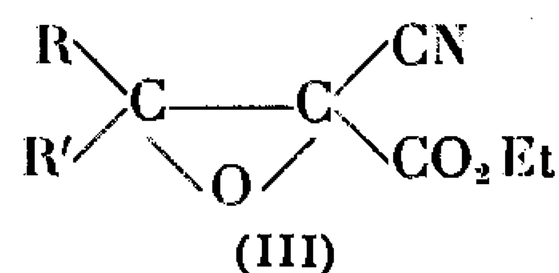
(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie et de la Faculté des Sciences de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la stéréochimie de l'époxydation par l'hypochlorite de sodium des α-cyanoacrylates d'éthyle β, β-disubstitués.* Note (*) de M. **Albert Robert**, présentée par M. Georges Champetier.

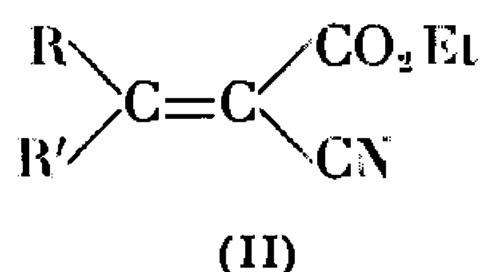
Nous avons précédemment montré [1] que l'action de l'hypochlorite de sodium sur les α-cyanoacrylamides β, β-disubstitués provoquait une transposition d'Hoffmann. Par contre, ce réactif s'est révélé être un excellent agent d'époxydation vis-à-vis des esters α-cyanoacryliques β, β-disubstitués [2]. La réaction est conduite à la température ambiante, pendant environ 2 h. Le pH est maintenu au voisinage de 7, pH suffisamment élevé pour permettre l'époxydation tout en évitant l'hydrolyse des groupes ester ou nitrile qui peut se produire aux pH plus élevés. Nous avons ainsi préparé, avec de bons rendements, à partir des esters (I) et (II) ou même à partir de leur mélange, les époxydes (III) et (IV).



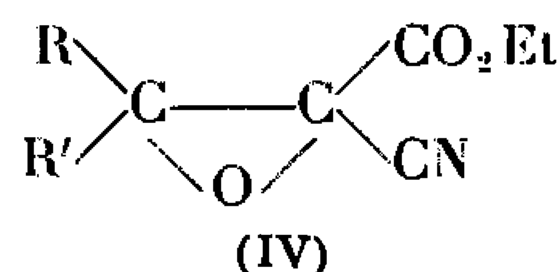
(I)



(III)



(II)



(IV)

(*a*) $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$.
(*b*) $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$.
(*c*) $R = C_6H_5CH_2$, $R' = CH_3$.
(*d*) $R = \alpha\text{-}C_{10}H_7$, $R' = CH_3$.
(*e*) $R = \beta\text{-}C_{10}H_7$, $R' = CH_3$.
(*f*) $R = C_6H_5$, $R' = H$.
(*g*) $R = R' = C_6H_5$.
(*h*) $R = R' = C_6H_5\text{-}CH_2$.

L'attribution des structures (III) et (IV) aux époxydes diastéréoisomères repose essentiellement sur les résultats obtenus en R. M. N. et rassemblés dans les tableaux I et II. Les époxydes sont examinés à 25 ou 60 MHz, en solution dans un mélange $CHCl_3-CH_3CO_2H$ contenant 10 % en volume de CF_3CO_2H. Le tétraméthylsilane est pris comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en unités δ (T. M. S. = 0).

Il a été montré que l'influence d'un substituant phényle fixé sur un cycle, comme celui du cyclopropane, de la pyrrolidine ou du cyclopentane, se traduisait par un blindage des protons ou des substituants méthyle du cycle en position *cis* du groupe phényle [3]. Ce résultat peut être étendu aux composés (III) et (IV). L'examen d'un modèle géométrique des époxydes (III) et (IV) montre que les protons du groupe ester se trouvent dans la région qui correspond au blindage dû au noyau aromatique, lorsque ces deux groupements sont en *cis*.

Par suite, lorsque le groupement ester des époxydes sera en position *cis* du substituant $R = C_6H_5$ ou $C_{10}H_7$, on observera un blindage des CH_2 et CH_3 du $CO_2—CH_2—CH_3$ plus marqué que lorsque ce groupement sera en *trans*.

TABLEAU I.

Spectres de R. M. N. des époxydes (III).

	Composés.							
	(III *a*).	(III *b*).	(III *c*).	(III *d*).	(III *e*).	(III *f*).	(III *g*).	(III *h*).
F (°C).......	Huile	Huile	Huile	Huile	74-75	39-40	82-83	153
δ [CH_3(R')]...	1,76	0,91	1,28	1,97	1,81	4,50 (*)	–	–
δ [CH_2(R')]...	–	2,00	3,13	–	–	–	–	2,88 3,08
δ [CH_2(OEt)]..	4,35	4,40	–	–	4,29	4,22	4,03	–
δ [CH_3(OEt)]..	1,30	1,34	–	–	1,24	1,15	0,95	1,33

(*) Proton en α de C_6H_5.

TABLEAU II.

Spectres de R. M. N. des époxydes (IV).

	Composés.				
	(IV *a*).	(IV *b*).	(IV *c*).	(IV *d*).	(IV *e*).
F (°C)...............	63-64	44-45	Huile	Huile	76-77
δ [CH_3(R')]...........	1,96	1,01	1,53	2,23	2,03
δ [CH_2(R')]...........	–	2,19	2,97	–	–
δ [CH_2(OEt)].........	3,95	4,01	–	–	3,87
δ [CH_3(OEt)].........	0,90	0,94	–	1,33	0,77

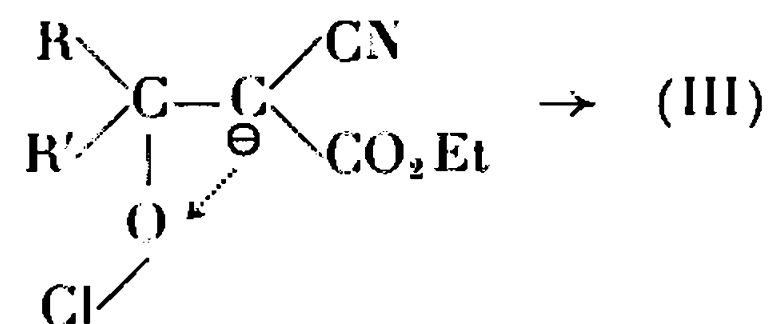
L'écart observé est de l'ordre de 0,40 p. p. m.. Les époxydes (IV) possèdent donc les groupes ester et phényle en *cis*.

Lorsque le groupe R' est en position *cis* du substituant CN, le blindage est en général plus faible que lorsque ce groupement est en *trans* (isomère IV) (écart : 0,2 p. p. m. pour CH_3 ou CH_2 du groupe $R' = C_2H_5$). Nous avons utilisé cette remarque pour attribuer les structures (III *c* et *d*) et (IV *c* et *d*).

La structure des époxydes étant ainsi déterminée, nous avons analysé, par R. M. N. les produits bruts de l'époxydation des esters α-cyanoacryliques (I) et (II). Nous avons ainsi constaté que les esters (I) conduisent essentiellement aux époxydes (III), tandis que les esters (II) donnent les époxydes (IV). Les rendements en époxydes sont en général très bons sauf pour les composés (III *d* et *e*) et (IV *d* et *e*) qui sont accompagnés de produits secondaires encore non identifiés.

Conclusion. — L'hypochlorite de sodium est un agent d'époxydation hautement stéréospécifique pour les α-cyanoacrylates d'éthyle β, β-disubstitués. Si, comme il a été montré à propos du benzylidène malodinitrile ([4]),

la première phase de la réaction est l'attaque de l'éthylénique par ClO^-, la cyclisation du carbanion ainsi formé doit être suffisamment rapide pour éviter une isomérisation :



(*) Séance du 7 novembre 1966.

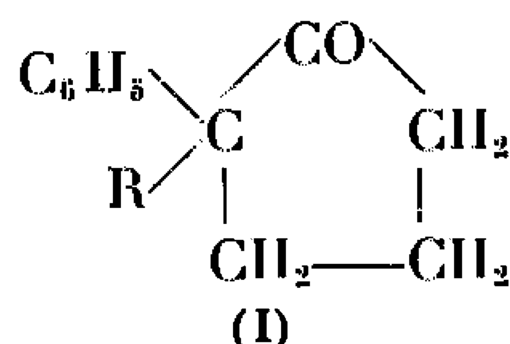
(1) A. Foucaud et A. Robert, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1987.
(2) H. Le Moal, R. Carrie, A. Foucaud, M. Bargain et C. Sevellec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1033.
(3) G. L. Closs et R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 4042; G. Morel et A. Foucaud, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 373; D. Y. Curtin, H. Gruen, Y. G. Hendrickson et H. E. Knipmeyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4838.
(4) D. H. Rosenblatt et G. H. Broome, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1290.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, avenue du Général-Leclerc, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques transformations réalisées à partir des phényl-2 alkyl (ou phénoalkyl)-2 cyclopentanones.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Jacques Rabadeux**, présentée par M. Georges Champetier.

La transposition de Beckmann en lactames a été réalisée pour quelques phényl-2 alkyl (ou phénoalkyl)-2 cyclopentanones. De plus, l'application de la méthode de Kerfanto (passage à l'aide de la morpholine d'un dérivé gem-dihalogéné à un dérivé carbonylé) a permis de transformer la diphényl-2.2 cyclopentanone-1 en la diphényl-3.3 cyclopentadione-1.2 existant sous forme cristallisée, mais répondant à une structure monoénolique.

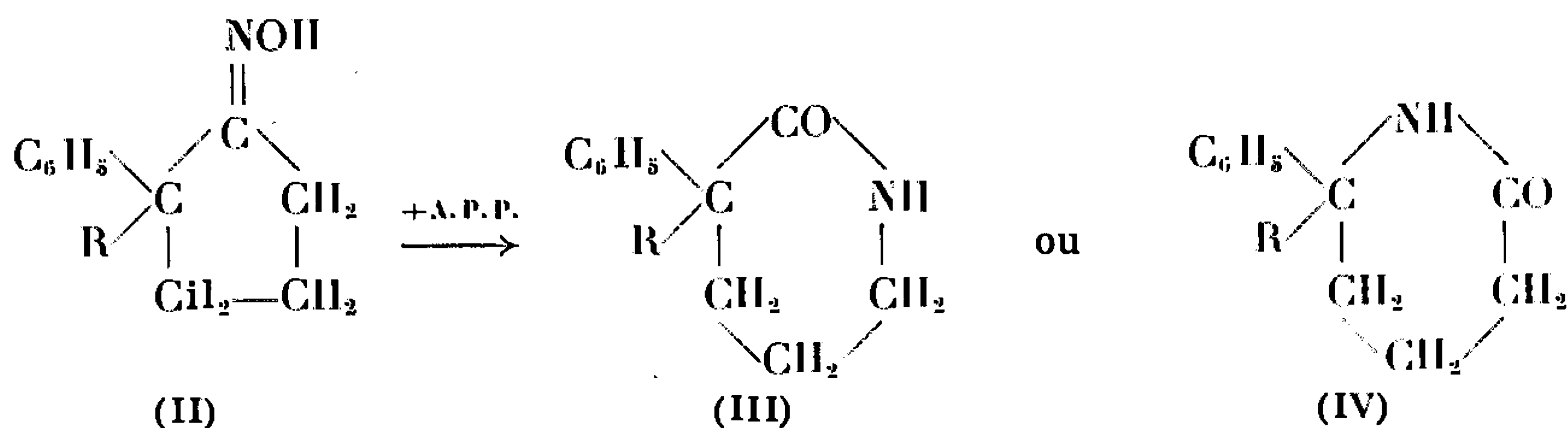
Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], nous avons indiqué comment, au départ des dinitriles ou des diacides α-phényladipiques α-substitués, il était possible d'obtenir aisément des cyclopentanones α, α-disubstituées du type (I)



(I)

Nous indiquons ici quelques transformations intéressantes qui ont pu être réalisées sur ces dérivés.

En premier lieu, nous avons tenté sur leurs oximes (II) la transposition de Beckmann. Celle-ci a été au mieux réalisée par chauffage à 90-95° de 1 g d'oxime avec 30 g d'acide polyphosphorique (A. P. P.) et la question se posait de savoir si l'on obtiendrait soit, le lactame de constitution (III), phényl-3 alkyl-3 pipéridone-2, soit plutôt la phényl-6 alkyl-6 pipéridone-2 de constitution (IV).



(II) (III) (IV)

Nous avons fait des essais dans les trois cas : $R = C_6H_5$, $C_6H_5-CH_2$ et C_2H_5 et c'est bien le lactame de constitution (IV) qui se forme dans ces conditions. Mais il se fait simultanément, en outre, du nitrile éthylénique du type (V) : $C_6H_5(R)C{=}CH-CH_2-CH_2-CN$.

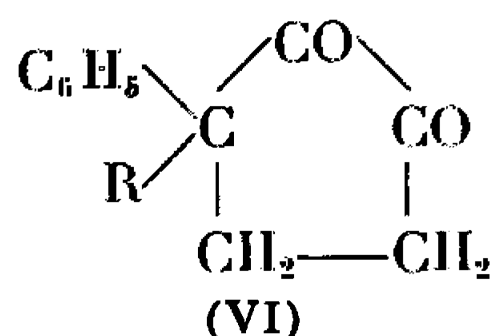
Dans le cas de $R = C_6H_5$, le lactame de constitution (III) avait déjà été préparé par l'un d'entre nous (3) et nous avons pu constater par

l'épreuve de fusion du mélange que l'échantillon conservé dans notre laboratoire était nettement différent du produit obtenu au départ de l'oxime.

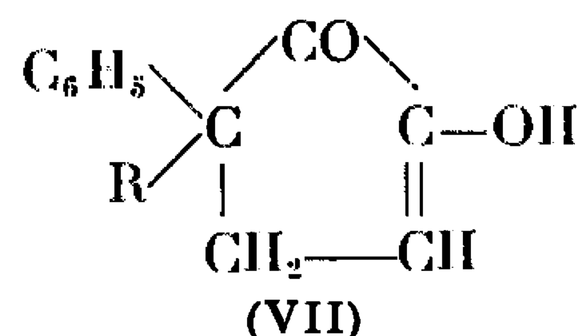
Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons les constantes des produits obtenus au cours de ces essais.

	Lactames (IV).		Nitriles (V).	
R.	Formule brute.	F (°C).	Formule brute.	F (°C).
C_2H_5	$C_{13}H_{17}ON$	113	$C_{13}H_{15}N$	liq. $É_{0,6}$ 115°
C_6H_5	$C_{17}H_{17}ON$	190	$C_{17}H_{15}N$	68
$C_6H_5—CH_2$	$C_{18}H_{19}ON$	164-165	$C_{18}H_{17}N$	93

Une deuxième série d'essais a eu pour but de transformer l'une ou l'autre des cyclopentanones préparées en cyclopentadiones du type (VI) et susceptibles de répondre davantage à une structure monoénolique de type (VII)

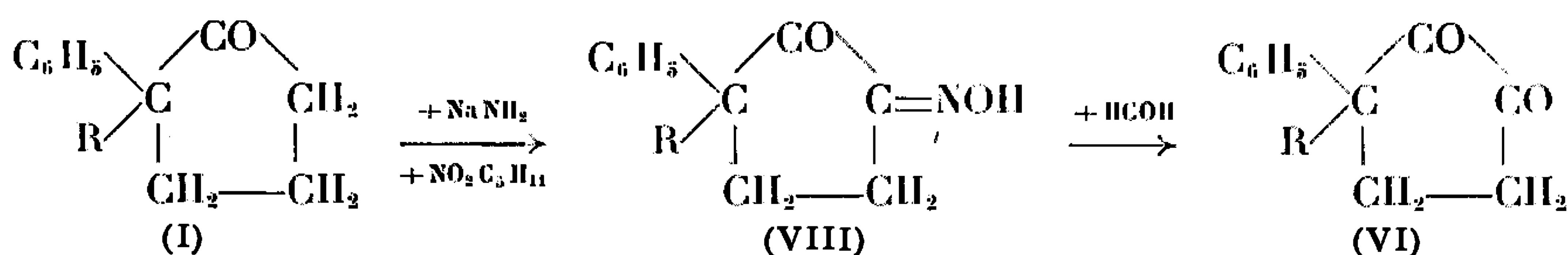


(VI)



(VII)

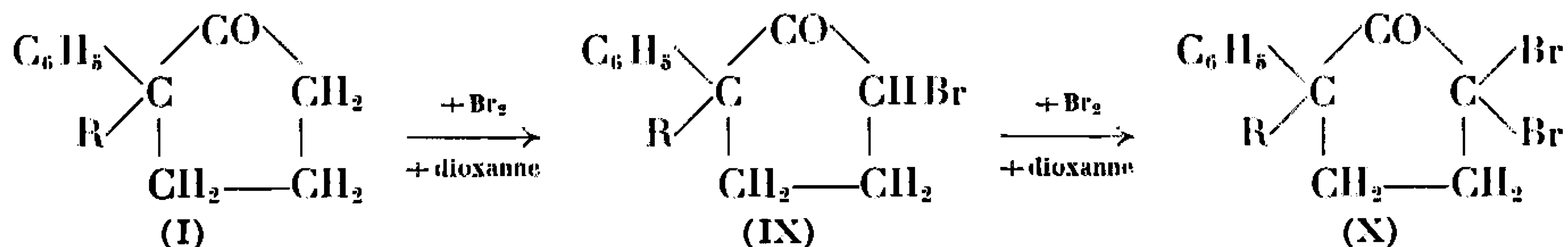
Pour cela, nous avions d'abord envisagé un processus analogue à celui qui permet le passage de l'isonitrosocamphre à la camphoquinone, c'est-à-dire de soder dans le toluène la cyclopentanone par $NaNH_2$, puis de faire réagir à froid le nitrite d'amyle pour aboutir à la monooxime (VIII) de la dicétone cherchée, qu'il n'y aurait plus ensuite qu'à hydrolyser par le formol.



Les essais ont été menés dans les trois cas de $R = C_6H_5$, $C_6H_5—CH_2$ et C_2H_5. Pour $R = C_6H_5$ et $C_6H_5—CH_2$ la première phase de la réaction (isolement de la monooxime) s'effectue parfaitement bien avec des rendements satisfaisants (50 à 60 %). Les monooximes obtenues fondent pour $R = C_6H_5$ [formule (VIII), $C_{17}H_{15}O_2N$] à F 186°C et pour $R = C_6H_5—CH_2$ [formule (VIII), $C_{18}H_{17}O_2N$] à F 145°C. Dans le cas de $R = C_2H_5$, il ne nous a pas été possible de préparer la monooxime (VIII) à l'état pur. Mais, même lorsque nous avons pu isoler ces divers produits, la deuxième phase du processus, celle de l'hydrolyse en dicétone ne s'effectue pas de manière satisfaisante. L'action de HCOH conduit à des substances visqueuses, rougeâtres, desquelles nous n'avons jamais pu

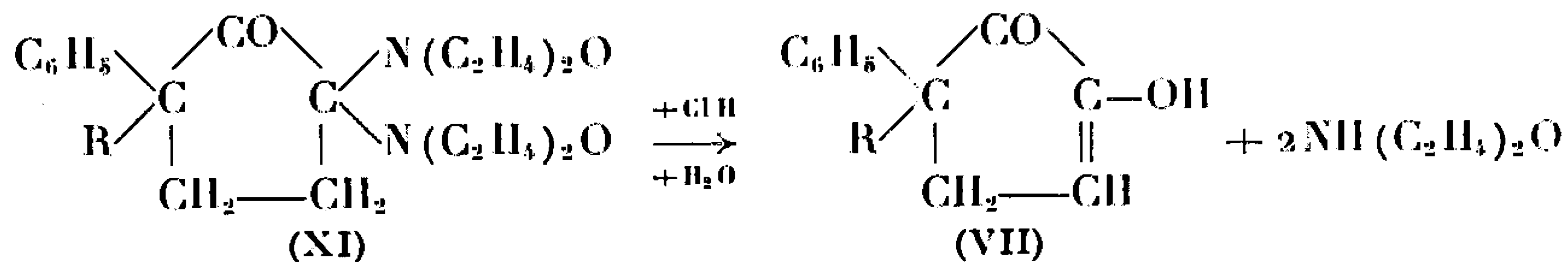
isoler de produits bien cristallisés et bien définis. L'hydrolyse par SO_3NaH naissant conduit, elle, par contre, à des substances nettement cristallisées, mais de fusion et de poids moléculaire élevés et qui semblent résulter de la condensation de deux moles de dicétone sur elle-même ou d'une mole de dicétone avec une mole de monooxime.

Dans ces conditions et devant ces résultats décevants, nous avons eu recours à l'excellente méthode de Kerfanto [6] qui permet le passage d'un dérivé gem-dihalogéné au dérivé carbonylé correspondant par l'utilisation de la morpholine. Mais il fallait pour cela disposer de dérivés gem-dichlorés ou gem-dibromés, de nos cyclopentanones. Or précisément, il avait été montré par Easton et coll. [[4], [5]] qu'il était relativement aisé en employant le complexe solide brome-dioxanne de monobromer en α la diphényl cyclopentanone [(IX) avec $R = C_6H_5$]. En prenant la quantité double de dibromure de dioxanne, il nous a été possible d'isoler les dérivés dibromés géminés pour $R = C_6H_5$ et $C_6H_5-CH_2$ sous forme cristalline (X) :



Ces dérivés dibromés fondent respectivement pour $R = C_6H_5$ [formule (X), $C_{17}H_{14}OBr_2$] à F 126°C et pour $R = C_6H_5-CH_2$ [formule (X), $C_{18}H_{17}OBr_2$] à F 114°C.

La condensation de l'un ou l'autre de ces dibromures avec un grand excès de morpholine conduit alors bien au dérivé gem-dimorpholiné attendu (XI); mais, c'est seulement dans le cas de $R = C_6H_5$ qu'il nous a été loisible d'isoler celui-ci sous forme cristalline pure.



Et l'hydrolyse par ClH au 1/2 à la température de 40 à 50° a permis finalement d'isoler la dicétone attendue, qui, après recristallisation dans l'alcool dilué, se présente sous forme de beaux cristaux, légèrement teintés en jaune, de F 161°C [(VII) avec $R = C_6H_5$, $C_{17}H_{14}O_2$]. L'examen à l'infrarouge montre en effet que la dicétone est sous la forme monoénolique (VII) et non sous la forme dicétonique (VI).

Dans le cas de $R = C_6H_5-CH_2$ le dérivé gem-dimorpholine (XI), bien que parfaitement cristallisé, ne conduit pas à une dicétone rigoureusement pure. Sans doute le composé gem-dibromé de départ contenait-il un

peu de dérivés isomères. Néanmoins dans les deux cas de $R = C_6H_5$ et $C_6H_5-CH_2$, l'action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine est positive et donne bien les bis-dinitro-2.4 phénylhydrazones cristallisées attendues.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) F. Salmon-Legagneur et J. Rabadeux, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5524.
(2) F. Salmon-Legagneur et J. Rabadeux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1395.
(3) F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2175.
(4) N. R. Easton et S. J. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 640.
(5) S. S. Kulp, V. B. Fish et N. R. Easton, *J. Medic. Chem.*, 6, 1963, p. 516.
(6) M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3457 et 254, 1962, p. 493.

(*Laboratoire de Chimie organique A,*
Faculté des Sciences de Rennes,
1, *quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Fries appliquée aux acides diméthyl-3.4 acétoxy benzoïques et à leurs esters méthyliques.* Note (*) de MM. **Désiré Raphalen**, **Pierre Maguer** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Georges Champetier.

Soumis aux conditions de la transposition de Fries, les acides diméthyl-3.4 acétoxy benzoïques ne subissent la transposition que dans le cas où le substituant acétoxy est placé en ortho par rapport à la fonction acide. Les résultats sont les mêmes dans le cas des esters méthyliques.

Les acides acétoxy benzoïques de formule générale :



ont été soumis, ainsi que leurs esters méthyliques, aux conditions de la transposition de Fries. Ces composés ont été préparés par action de l'anhydride acétique sur les acides-phénols ou les esters-phénols correspondants [(1), (2)] en présence éventuellement d'acétate de sodium anhydre ou d'un acide protonique catalyseur [(3), (4), (5)].

Les proportions d'acide de Lewis ($AlCl_3$ anhydre) utilisée pour la transposition sont celles préconisées par K. C. Amin et coll. (6) pour les composés comportant un carbonyle, c'est-à-dire 3,3 moles pour une mole de dérivé acétoxylé.

Suivant les produits soumis à la transposition, les opérations ont été menées à des températures différentes, avec ou sans solvant (nitrobenzène).

En ce qui concerne les acides, la transposition s'opère dans le cas des acétoxy-6 et acétoxy-2, c'est-à-dire quand le substituant acétoxy se trouve placé en position ortho par rapport à la fonction acide. Aucune migration du groupement acyle n'a lieu quand l'acide diméthyl-3.4 acétoxy-5 benzoïque est soumis aux conditions de la transposition.

En ce qui concerne les esters, les résultats sont identiques : la transposition ne s'opère que dans le cas où le substituant acétoxy se trouve en position 2 ou 6; les produits de la transposition apparaissent partiellement sous la forme acide libre.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau I.

Les acides acétyl phénols et les esters acétyl phénols obtenus sont séparés par extractions successives au bicarbonate de sodium (solution à 5 %) et à la soude (solution à 5 %). Par hydrolyse des esters acétyl-phénols dans la soude à 10 %, on parvient aisément aux acides acétyl-phénols correspondants.

TABLEAU I.

Produits soumis à la transposition.	F (°C).	Solvant éventuel ([a]).	t (°C).	Durée (h).	Acides ou esters diméthyl-3.4 benzoïques obtenus.	Rdt (%).
1. Acides :						
Acétoxy-2.........	161-162	+	20-25	24	Acétyl-5 hydroxy-2 ([b])	40
» -6.........	130-131	—	165-170	3	» -5 » -6	20
2. Esters méthyliques :						
Acétoxy-2.........	45	+	80-85	2	Acétyl-5 hydroxy-2	60 ([c])
		—	80-85	2	» -5 » -2	70 ([d])
» -6.........	74	+	120	1	» -5 » -6	90 ([e])
		—	120	1	» -5 » -6	66 ([f])

([a]) +, avec solvant (nitrobenzène); —, sans solvant.
([b]) Si l'on élève la température, à partir de 40°C le rendement est pratiquement réduit à néant.
([c]) On obtient des traces d'acide diméthyl-3.4 acétyl-5 hydroxy-2 benzoïque.
([d]) Dont 20 % d'acide libre.
([e]) Dont 20 % d'acide libre.
([f]) Dont 32 % d'acide libre.

Les acides ou les esters obtenus présentent deux bandes d'absorption infrarouge dans la région du carboxyle : l'une est attribuée au carbonyle libre, l'autre au carbonyle chélaté. Les données physiques relatives à ces produits sont condensées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Acides diméthyl-3.4 acétyl-5 hydroxy benzoïques et leurs esters méthyliques.

Position de la substitution —OH.	F (°C).	ν_{CO} (cm^{-1}) (*).		Composé de caractérisation.	
1. Acides :					
-2..............	208	1639	1677	DNP ([b])	F 285°C
-6..............	171 ([a])	1613	1680	([c])	
2. Esters méthyliques :					
-2..............	87	1614	1667	SC ([d])	F 205°C (déc.)
-6..............	85	1613	1681	([c])	

(*) Pour les acides : suspension dans le nujol. Pour les esters : en solution dans le tétrachlorure de carbone.
([a]) Cristallise avec une molécule d'eau.
([b]) Dinitro-2.4 phénylhydrazone.
([c]) On ne peut obtenir de composé de caractérisation, ce composé étant vicinal ([7]).
([d]) Semicarbazone.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

([1]) J. VÈNE, M. KERFANTO et D. RAPHALEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1814.
([2]) D. RAPHALEN, Résultats non publiés.
([3]) PERKIN, *J. chem. Soc.*, 75, 1899, p. 189.
([4]) M. LECONTE, M. BESCHIA, E. PASCARU et M. STUICA, *Studia*, 1963, fasc. 1, p. 292.
([5]) J. T. SETALVAD et N. M. SHAH, *J. ind. chem. Soc.*, 30, 1953, p. 374.
([6]) K. C. AMIN, G. S. PATEL et S. R. PATEL, *J. ind. chem. Soc.*, 41, 1964, p. 833.
([7]) R. MARTIN, *Thèse de Docteur-ingénieur*, Paris, 1964, p. 17.

(*Service de Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et spectre de résonance magnétique nucléaire de la quino* [5.6-*f*] *quinoléine.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï**, **Michel Dufour** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de Skraup, effectuée sur le diamino-2.7 naphtalène, fournit la quino-[5.6-*f*] quinoléine, dont la structure *cis*-bisangulaire est déterminée par l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Dans la réaction de Skraup sur les diverses diaminonaphtalènes, c'est le comportement de l'isomère 2.7 (I) qui est le plus intéressant à étudier, car une double cyclisation peut *a priori* conduire, soit au diaza-1.10 naphtacène, soit au diaza-4.11 benz [*a*] anthracène, soit, enfin, à la

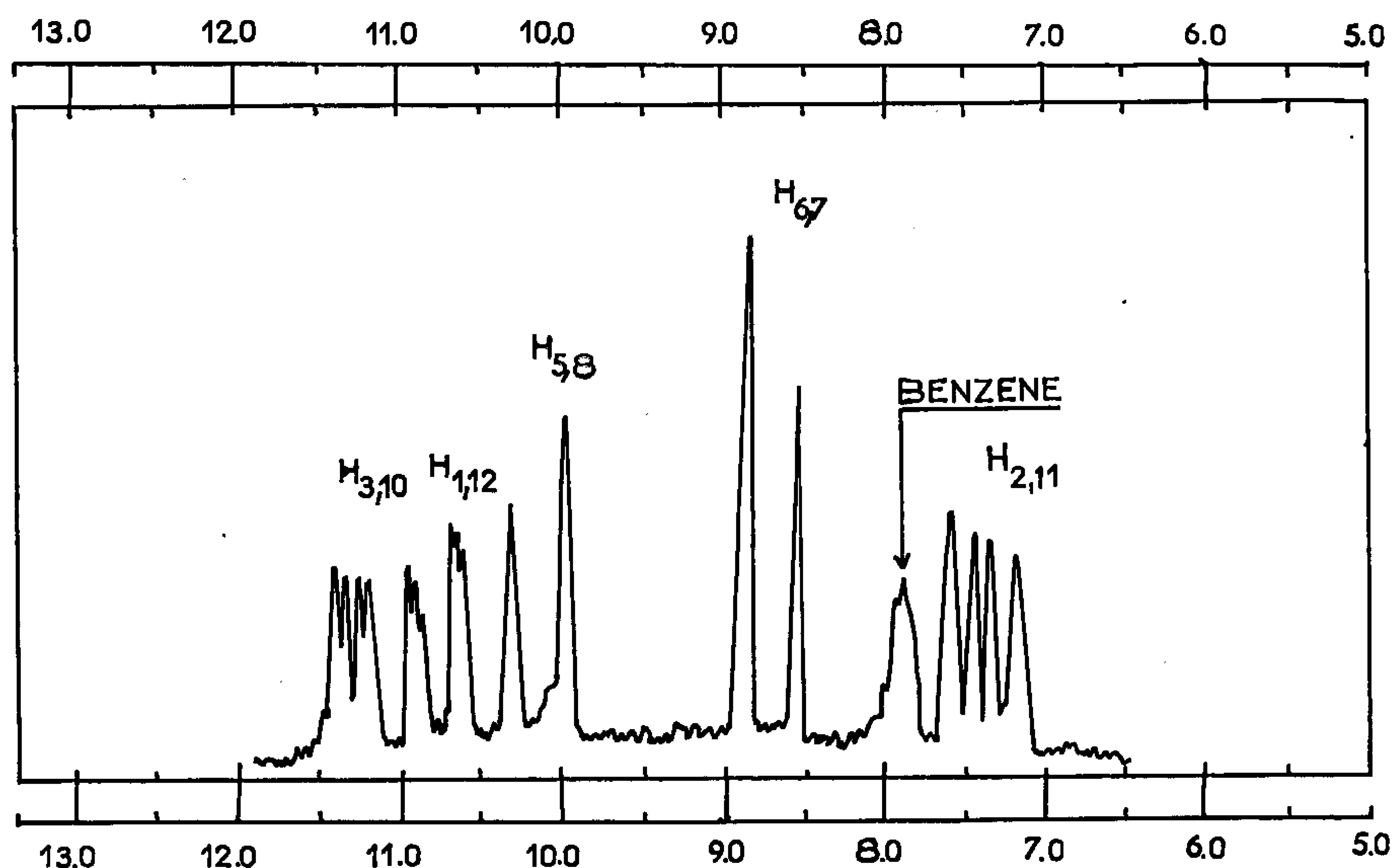
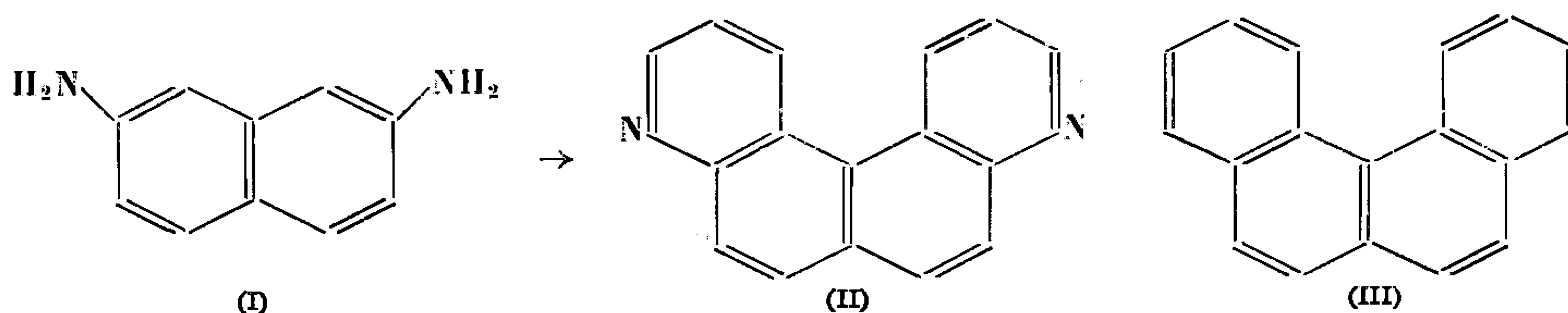


Fig. 1.

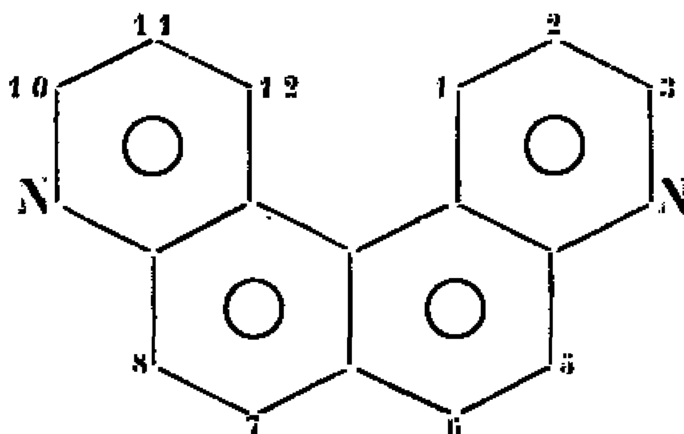


quino [5.6-*f*] quinoléine (II), à moins qu'on obtienne un mélange binaire ou ternaire de ces composés. L'expérience, réalisée dans les conditions habituelles de la réaction de Skraup, montre qu'il ne se forme qu'un *seul* corps, cristallisant du cyclohexane en fines aiguilles sensiblement incolores,

F 175° ($C_{16}H_{10}N_2$, calculé %, C 83,5; H 4,4 et N 12,2; trouvé %, C 83,5; H 4,3 et N 12,2). Le *dipicrate* de cette base cristallise de l'*o*-dichlorobenzène en prismes jaunes, F 290° (décomp. > 200°) ($C_{28}H_{18}O_{14}N_8$, calculé %, N 16,3; trouvé %, N 16,2). Ainsi, la double cyclisation de Skraup a fourni un seul des trois dipyridonaphtalènes possibles; une étude du comportement du composé obtenu, en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (due à M. le Professeur R. H. Martin et Mlle N. Defay, de l'Université de Bruxelles), a montré qu'il s'agit de la quino [5.6-*f*] quinoléine (II), analogue du benzo [*c*] phénanthrène ([1]).

Les spectres ont été relevés, sur appareil « Varian A-60 », soit sur une solution saturée (environ 70 %) du produit dans le benzène deutérié, soit sur des solutions dans le chloroforme dentérié à trois concentrations différentes (environ 12, 10 et 6 %).

1. *En solution dans* C_6D_6 (*fig.* 1). — Dans ce spectre, tous les protons sont bien séparés les uns des autres, et leur identification est aisée; les constantes de couplage J, relevées sont les suivantes :



$J_{1,2} = J_{11,12} = 8{,}6$ (*ortho*)

$J_{1,3} = J_{10,12} = 1{,}6$ (*méta*)

$J_{1,5} = J_{8,12} = 0{,}8$ (*épi*)

$J_{2,3} = J_{10,11} = 4{,}2$ (*ortho*)

$J_{5,6} = J_{7,8} = 8{,}8$ (*ortho*)

Les protons H_1 et H_{12} sont normalement couplés en *ortho*, *méta* et *épi*; cependant, la multiplicité de leur signal à 517 c/s (double quintuplet) implique l'existence d'un couplage à longue distance supplémentaire ($\simeq$ 0,8 c/s), vraisemblablement $J_{1,8}$ ou $J_{1,12}$ pour H_1, et $J_{5,12}$ ou $J_{1,12}$ pour H_{12}. Une analyse mathématique poussée du spectre devrait permettre un choix entre ces deux alternatives : M. Martin travaille actuellement à ce problème.

2. *En solution dans* $CDCl_3$ (*fig.* 2). — En première analyse, on observe un système AB pour les protons $H_{5,8}$ et $H_{6,7}$, et un système ABX pour les protons $H_{1,12}$ (A), $H_{3,10}$ (B) et $H_{2,11}$ (X). En utilisant les constantes de couplage relevées sur le spectre pris dans C_6D_6, l'analyse mathématique pour un système ABX ($H_1H_3H_2$) donne des images en bon accord avec les spectres obtenus aux différentes concentrations. On observe un effet de dilution spécifique qui se traduit par une modification de l'écart entre H_1 et H_3 ($\Delta_{1,3}$) :

Solution dans $CDCl_3$ (à 12 %) : $\Delta_{1,3} = 0{,}5$ c/s;

Solution dans $CDCl_3$ (à 10 %) : $\Delta_{1,3} = 2{,}3$ c/s;
Solution dans $CDCl_3$ (à 6 %) : $\Delta_{1,3} = 6{,}5$ c/s.

La largeur des signaux de $H_{1,12}$ et $H_{5,8}$ implique l'existence de couplages intercycles, couplages qui ne sont pas résolus dans les spectres relevés dans $CDCl_3$.

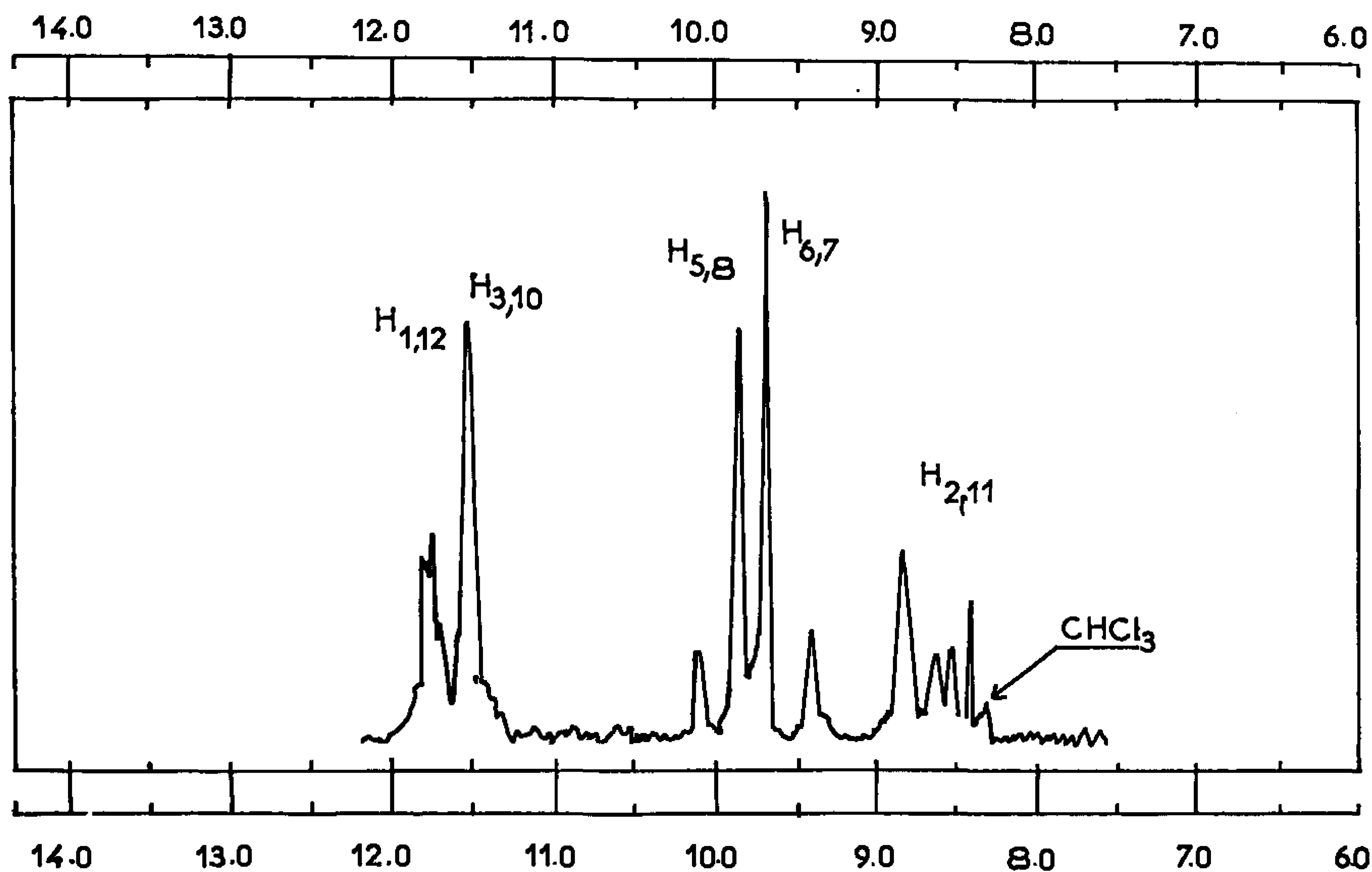


Fig. 2.

3. *Le tableau I donne les déplacements chimiques* (c/s à 60 Mc; tétraméthylsilane = référence interne = 0) observés tant dans le C_6D_6 que dans $CDCl_3$:

TABLEAU I.

Protons.	C_6D_6.	$CDCl_3 \sim 12$ %.	$CDCl_3 \sim 10$ %.	$CDCl_3 \sim 6$ %.
$H_{1,12}$	517	539,9	543,2	549,2
$H_{2,10}$	416	449,5	451,5	455,5
$H_{3,10}$	533	439,4	540,9	542,7
$H_{5,8}$	498,3	487,6	489,4	492,2
$H_{6,7}$	454,9	478,0	480,5	484,8

4. *Perturbations dues aux atomes d'azote.* — Si l'on compare les déplacements chimiques des protons de la quino [5.6-*f*] quinoléine (II) à ceux des protons équivalents du benzo [*c*] phénanthrène (III) relevés dans le même solvant, on observe des perturbations dues aux atomes d'azote en parfait accord avec celles observées par Martin et coll. [2] pour l'ensemble des dérivés aza-aromatiques polycycliques (tableau II).

TABLEAU II.

[$\delta_{(\text{dérivé aza})}-\delta_{(\text{hydro-carbure})}$] (*).

Proton.	$CDCl_3 \sim 10$ %.	C_6D_6.	Position par rapport à N.
H_1	+ 6	+29	para + angulaire opposé à H para de N
H_2	+ 6	+30	méta
H_3	—84	—87	ortho
H_5	—19	—42	péri
H_6	—10	+ 1	ortho du péri

(*) + blindage; —, déblindage.

Des résultats précédents, on peut déduire, en résumé, deux faits importants : 1° la cyclisation du diamino-2.7 naphtalène en quino [5.6-*f*] quinoléine est une nouvelle vérification de la rigueur avec laquelle les réactions de Skraup obéissent à la règle de Marckwald (qui postule, dans le présent cas, une cyclisation préférentielle au niveau des deux doubles liaisons « fixes » 1.2 et 7.8)(3); 2° l'application des règles établies par Martin et coll. constitue un moyen particulièrement commode pour établir la structure des aza-hydrocarbures polycycliques à partir des données de la résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) Pour l'application de la spectrographie de résonance magnétique nucléaire à l'étude des hydrocarbures aromatiques condensés, *cf.* travaux de R. H. MARTIN et coll. : 1er Mémoire : R. H. MARTIN, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 897; 13e Mémoire : R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD, *Chimia*, 20, 1966, p. 117.

(2) R. H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVRARD et D. BOGAERT-VERHOOGEN, *Tetrahedron*, 22, 1966 (sous presse); M. le Professeur Martin a bien voulu nous communiquer ce manuscrit avant sa publication.

(3) W. MARCKWALD, *Liebig's Annalen*, 274, 1893, p. 331; 279, 1894, p. 1.

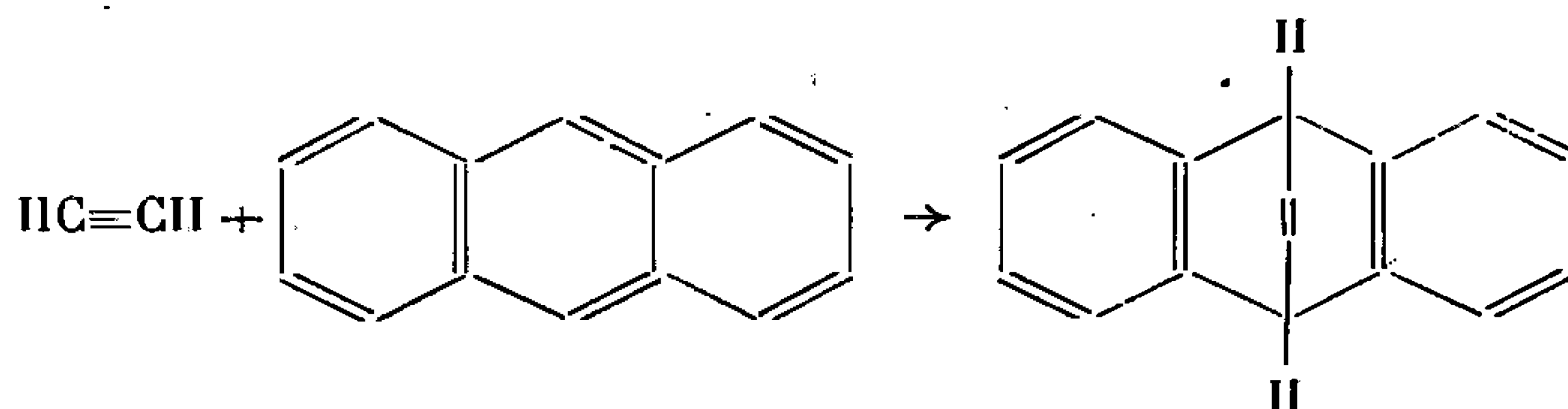
(*Institut de Chimie des Substances naturelles du Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du composé obtenu par action de l'acétylène sur l'anthracène.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Muller** et **Jean Vergne**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude des constantes physiques, des spectres infrarouge, ultraviolet et R. M. N. du produit issu de la réaction de l'acétylène sur l'anthracène permet d'établir que le composé obtenu est le 9.10-dihydro-9.10-éthénoanthracène et non pas le 9-vinylanthracène comme il est admis dans la littérature.

Certains auteurs pensent avoir préparé le 9-vinylanthracène par action directe de l'acétylène sous pression sur l'anthracène, la réaction étant effectuée en présence d'agent alcalin comme catalyseur (1).

Ayant repris ces travaux, nous avons pu montrer que la présence de catalyseur n'était nullement nécessaire et même défavorable et que le point de fusion indiqué par les auteurs évoluait considérablement lorsque le produit était purifié. Il était donc possible que le composé décrit résultât d'une réaction de condensation, type Diels et Alder, de l'acétylène sur le noyau central du carbure. Nous décrivons les diverses méthodes qui nous permettent de conclure que le produit que nous avons synthétisé et soigneusement purifié est, en fait, le 9.10-dihydro-9.10-éthénoanthracène (DEA).



Synthèse et purification. — La réaction entre l'anthracène et l'acétylène purs est effectuée à 250°C (pression : 52 bars), en présence de toluène, dans un autoclave agité. Pour éliminer l'anthracène en excès, on traite par l'anhydride maléique et l'on salifie à la potasse le produit de condensation anthracène-anhydride maléique; on peut alors extraire sélectivement le DEA au benzène. Après distillation (118-120°C sous 0,5 mm de mercure), on obtient du DEA spectrographiquement pur (rendement molaire : 67,2 % par rapport à l'anthracène).

Caractérisation du produit. — *a*. Le point de fusion, 118-118,5°C, est tout à fait comparable aux données de la littérature : 118 à 120°C [(2), (3), (4)]. La différence entre le point de fusion que nous avons déterminé et celui indiqué par Karpukhin et Levchenko (1), 64-72°C, provient vraisemblablement du mode de purification. En effet, cinq opérations de recristallisation dans l'éthanol à 95 % effectuées sur le produit brut permettent

de passer d'une fusion pâteuse étalée entre 85 et 90°C à un point de fusion franche situé entre 118 et 118,5°C.

b. Par étude des spectres infrarouges on peut constater que la double liaison aromatique apparaît à 6,15 μ dans le cas de l'anthracène et de 9-vinylanthracène — échantillon préparé au laboratoire suivant la méthode de Hawkins, F 65°C (5) — alors que, pour le produit étudié, l'absorption se situe à 6,25 μ comme dans le cas du benzène (*fig.* 1). Ce déplacement peut traduire la disparition de la conjugaison entre les trois noyaux aroma-

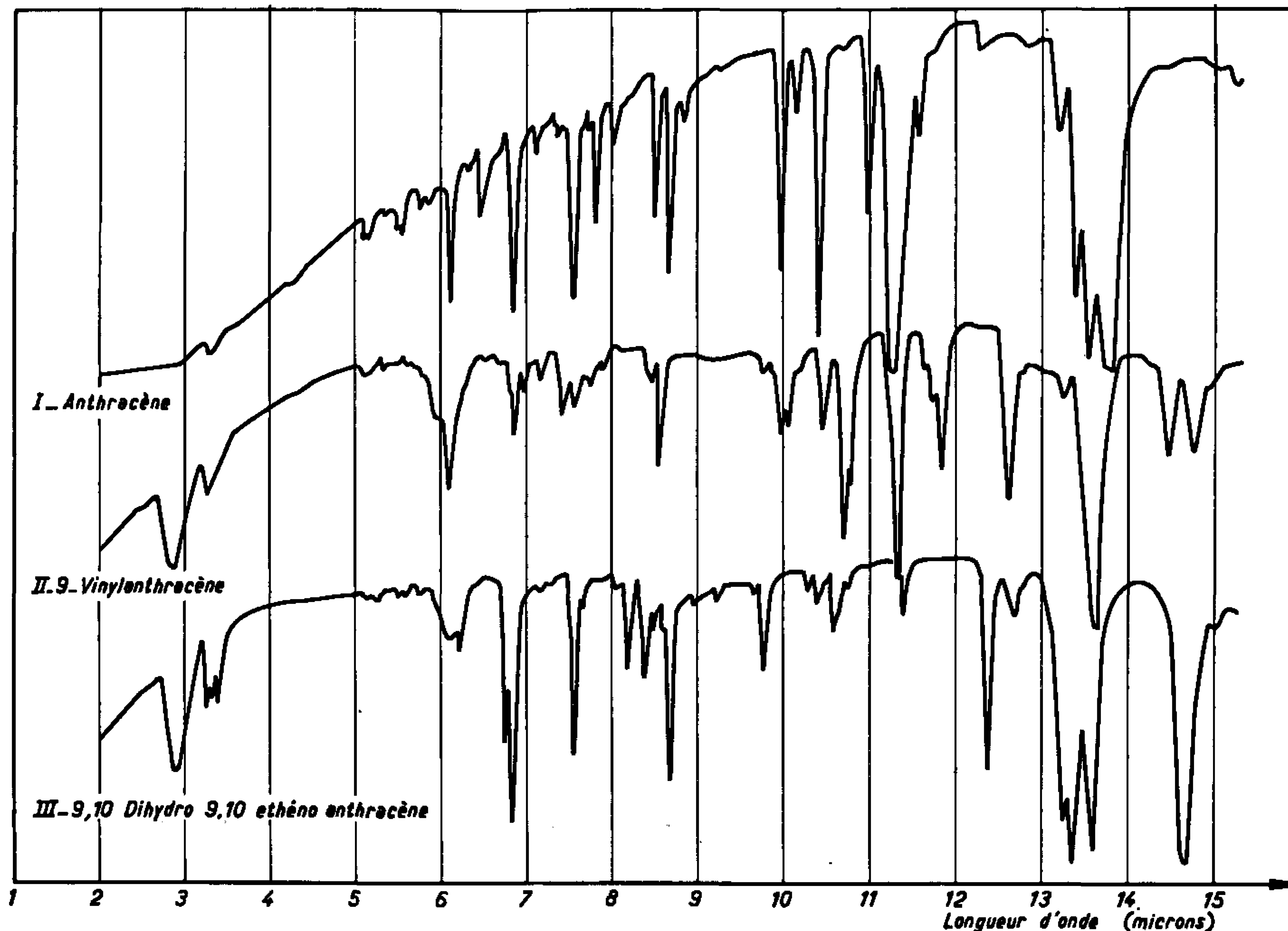


Fig. 1. — Spectres infrarouges.

tiques de l'anthracène. On en trouve une confirmation par spectrographie ultraviolette; alors que l'anthracène absorbe jusqu'à 3 900 Å, le 9-méthylanthracène jusqu'à 3 950 Å, le 9-vinylanthracène jusqu'à 4 500 Å, le produit étudié n'absorbe que jusqu'à 2 900 Å, de façon assez semblable au 9.10-dihydroanthracène qui absorbe jusqu'à 2 800 Å.

c. En résonance magnétique nucléaire le spectre du produit, obtenu à 60 MHz, présente deux zones distinctes où apparaissent des pics de résonance (*fig.* 2) :

— d'une part, à un décalage de 300 Hz par rapport au tétraméthylsilane employé comme référence interne (5 p. p. m.), on trouve un sextuplet symétrique correspondant vraisemblablement aux protons 9 et 10 du DEA. L'intégrale de l'aire de ces pics correspond sensiblement au 1/6 de l'aire

Aire des signaux

Protons 9-10

Protons vinyliques

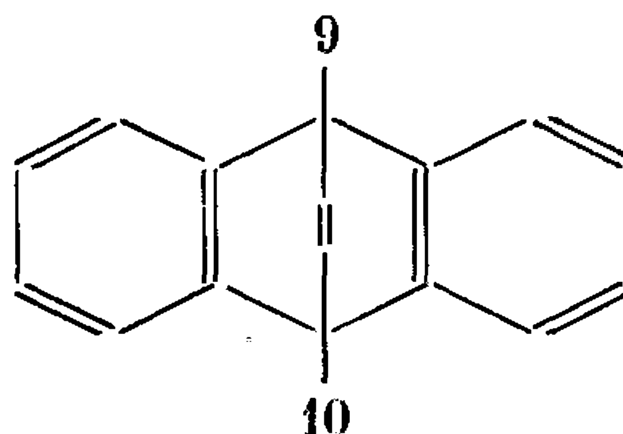
Protons aromatiques

8,0 7,0 6,0 5,0 4,0

Glissements en ppm

Fig. 2. — Spectres R. M. N.

totale des pics, ce qui correspond à 2 atomes d'hydrogène sur 12 existant dans la molécule.



— d'autre part, entre 6,7 et 7,2 p. p. m. on trouve une série de pics attribuables, d'une part aux protons aromatiques ([8]) et, d'autre part, aux deux protons vinyliques (décalage de l'ordre de 6,8 p. p. m.). L'intégrale met en évidence l'intervention successive de 4, 4 et 2 protons à des décalages de respectivement 7,1, 6,85 et 6,8 p. p. m.

Ces décalages sont en bon accord avec ceux donnés par la littérature : 7,3 et 7,2 pour les protons aromatiques respectivement du dihydroanthracène et du poly-9-vinylanthracène ([6]); 7,1 pour les protons aromatiques de dérivés du type $(C_6H_6)_nCH_{(4-n)}$; 7,2 pour les protons aromatiques de dérivés pontés en 9.10 du 9.10-dihydroanthracène; 3,9, 3,95 et 4,3 pour les protons en 9.10 respectivement du dihydroanthracène, du poly-9-vinylanthracène, du dihydroéthanoanthracène ([6]); 5,5 pour le proton tertiaire du triphénylméthane, de 5,6 à 6 pour le proton en 9.10 de dérivés pontés en 9.10 du 9.10-dihydroanthracène ([7]); 6,4 pour les protons vinyliques et 4,7 pour le proton tertiaire du bicyclo-[2.2.2] octatriène ([8]).

Il convient d'ailleurs de signaler que le décalage du proton tertiaire du DEA (5 p. p. m.) est intermédiaire entre celui du triptycène (5,3 p. p. m.) et du bicyclo-[2.2.2] octatriène (4,7 p. p. m.) ([8]).

Conclusion. — Les diverses méthodes utilisées pour caractériser le produit issu de la réaction de l'acétylène sur l'anthracène confirment donc l'hypothèse d'une synthèse diénique conduisant au 9.10-dihydro-9.10-éthénoanthracène.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

([1]) P. P. Karpukhin et A. I. Levchenko, *Zhur Priklad. Khim.*, 32, 1959, p. 1354-1359 et 34, 1961, p. 1065-1068.
([2]) S. J. Cristol et N. L. Hause, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2193-2197.
([3]) W. R. Vaughan et A. C. Schoenthalen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1956-1963.
([4]) R. G. Miller et M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1798-1800.
([5]) Hawkins, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3858.
([6]) R. H. Michel, *J. Polymer Sc.*, A, 2, 1964, p. 2533.
([7]) W. B. Smith, B. A. Shoulders, *J. Phys. Chem.*, 69, 2, p. 2022.
([8]) H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, n° 7, 1964, p. 1434.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des azoles. Bromation des acides et des esters pyrazolecarboxyliques.* Note (*) de MM. **José Elguero**, **Robert Jacquier** et Mme **Hong Cung N. Tien Duc**, transmise par M. Max Mousseron.

La bromation directe des positions 3 et 5 du noyau pyrazole est possible avec des acides pyrazolecarboxyliques; les esters correspondants, par contre, restent inaltérés. La détermination du site d'halogénation repose sur l'étude des spectres R. M. N.

La réactivité de la position 4, tant pour le pyrazole lui-même [(1), (2), (3)] que pour les acides pyrazolecarboxyliques (4) et leurs esters, vis-à-vis des agents électrophiles, et en particulier du brome, est un fait connu. Nous en avons donné des exemples dans une publication antérieure (5). Par contre, la bromation des acides et esters substitués en 4 a été peu étudiée.

D'une manière générale, l'action du brome sur un acide pyrazolecarboxylique se fait, soit avec remplacement du groupement carboxyle par l'halogène [réaction de Hunsdiecker (6), (7)], soit par substitution d'une position libre du noyau pyrazolique (8).

Nous avons appliqué la réaction de Hunsdiecker aux acides diméthyl-1.3 bromo-4 pyrazolecarboxylique-5 et dibromo-4.5 pyrazolecarboxylique-3. Seul le premier produit conduit au dérivé bromé correspondant, F 73° (éther de pétrole + 5 % $CHCl_3$) [litt. : F 74-75° (6)]. Brain et Finar (6) avaient déjà noté l'absence de réactivité des dérivés pyrazoliques dont le carboxyle est en position 3.

Huttel, Wagner et Jochum (8) ont réussi à bromer la position 5 (3) de l'acide méthyl-4 pyrazolecarboxylique-3 (5). Nous avons reproduit cette expérience; l'acide bromo-3 (5) méthyl-4 pyrazolecarboxylique-5 (3) obtenu a le même point de fusion, F 260-261°, que celui décrit dans la littérature (8).

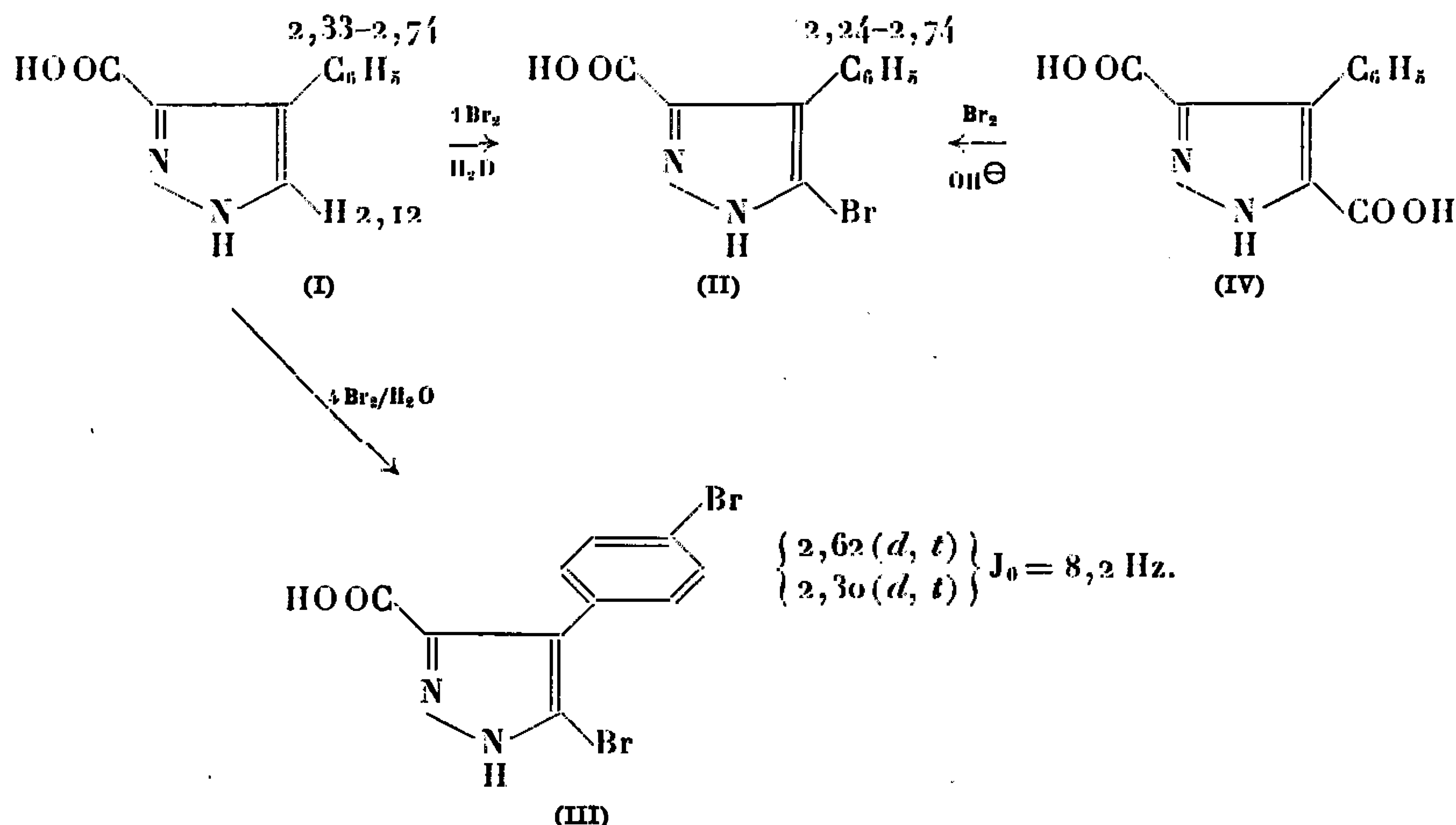
Nos autres essais dans le chloroforme et dans l'acide acétique ont échoué. Par décarboxylation, nous avons isolé le bromo-3 (5) méthyl-4 pyrazole, F 128° (alcool 50 %) [litt. : F 127-128° (8)]. Le spectre R. M. N. (9) (solvant $CDCl_3$) donne 7,95 τ pour le méthyle en 4 et 2,62 τ pour le proton en 5 (3).

Le méthyl-4 carbéthoxy-3 (5) pyrazole ne se brome, par contre, ni dans l'acide acétique, ni dans le chloroforme.

L'acide pyrazolecarboxylique-3 (5) se brome dans l'eau pour donner le dérivé dibromé-4.5 (3), F 254-255° (analyse : trouvé %, N 10,38) qui résiste à la réaction de Hunsdiecker.

La bromation de l'ester correspondant s'arrête au stade bromo-4, F 185° (analyse : trouvé %, C 32,62; H 3,09).

Nous avons obtenu l'acide phényl-4 bromo-5 (3) pyrazolecarboxylique-3 (5), II, F 240° (alcool 60 %) [litt. : F 223-223,5° (7)] à partir de l'acide I en opérant dans l'eau, avec une mole de brome, retrouvant ainsi le produit obtenu par Finar et Walter (7) par bromation en milieu alcalin de l'acide phényl-4 pyrazoledicarboxylique-3.5, IV. Dans cette réaction, un excès de brome conduit à l'acide *p*-bromophényl-4 bromo-5 (3) pyrazolecarboxylique-3 (5), III, F 263-264° (alcool 60 %) (analyse : trouvé %, C 34,57; H 1,83).



Solvant R. M. N. : DMS.

La structure de ces produits a été confirmée par spectrométrie R. M. N. En effet, la disparition du signal du proton en 5 (3), sans changement appréciable de l'apparence du phényle, justifie la structure II et la transformation du signal complexe du phényle en système A_2B_2, celle de l'acide dibromé III (tableau I).

Nos essais de bromation du phényl-4 carbéthoxy-3 (5) pyrazole ont échoué.

La bromation, dans l'acide nitrique, de l'acide diméthyl-1.4 pyrazolecarboxylique-5, V, nous a permis d'obtenir le dérivé bromé en 3, VI, F 185-187° (alcool 60 %) (analyse : trouvé %, C 32,90; H 3,38) qui, par décarboxylation ($t = 250°$), donne le diméthyl-1.4 bromo-3 pyrazole, VII (analyse : trouvé %, C 34,57; H 4,17). Ceci constitue le deuxième

TABLEAU I.

Pyrazole.	Solvant.	Déplacements chimiques.		Effet de solvant (*).
Acide diméthyl-1.4 carboxylique-5, V	DMS	H_3	2,65	–
		Me-4	7,80	
		Me-1	5,96	
Acide diméthyl-1.4 bromo-3 carboxylique-5, VI	»	Me-4	7,86	–
		Me-1	5,98	
Diméthyl-1.4 bromo-3, VII	»	H_5	2,48	+0,51
		Me-4	8,09	
		Me-1	6,22	
	$CDCl_3$	H_5	2,89	–
		Me-4	8,01	
		Me-1	6,17	
	Mésitylène	H_5	3,63	+0,74
		Me-4	8,17	
		Me-1	6,77	
Diméthyl-1.4, VIII	DMS	H-3	2,80	—0,08
		H-5	2,62	+0,26
	$CDCl_3$	H-3	2,72	–
		H-5	2,88	
	C_6D_6	H-3	2,82	+0,10
		H-5	3,44	+0,56

(*) Différence de déplacement chimique en passant du $CDCl_3$ au solvant considéré.

exemple de bromation en 3 de la littérature, le premier concernant l'obtention du diméthyl-1.5 dibromo-3.4 pyrazole ([5]).

La synthèse de l'acide V [méthylation du carbéthoxy-3 (5) méthyl-4 pyrazole ([10])] pouvant conduire également à l'acide diméthyl-1.4 pyrazole carboxylique-3, il fallait démontrer la position 5 du groupement COOH ou, ce qui revient au même, la position 3 du brome dans le produit VII.

Ce problème a été résolu par une étude R. M. N. Nous avons en effet déjà donné un certain nombre de méthodes permettant l'attribution des signaux en série pyrazolique [([11]), ([12])]; en particulier, le déplacement chimique du proton en 5 est constamment plus sensible aux variations de solvant que celui du proton en 3. Cet effet est illustré dans le tableau I par l'exemple du diméthyl-1.4 pyrazole VIII. L'application de ce critère au produit VII confirme qu'il s'agit bien du diméthyl-1.4 bromo-3 pyrazole.

Un groupement CO_2H en 3 ou 5 produisant sur le proton en 5 ou 3 un effet de déblindage, le signal à 2,65 τ de V ne pouvait d'ailleurs correspondre qu'au signal à 2,80 τ de VIII; il s'agit donc d'un H-3, ce qui confirme la structure carboxylique-5 de V.

Il faut enfin souligner la différence de réactivité encore inexpliquée des acides et des esters : seuls les premiers se broment en 3 ou en 5. Une inter-

prétation nécessiterait la connaissance préalable de l'entité (acide, zwitterion ou anion) entrant effectivement en réaction avec le brome.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) T. L. JACOBS, *in* R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Wiley, 5, 1957, p. 97.

(2) P. D. B. DE LA MARE et J. H. RIDD, *Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation*, Butterworths, 1959, p. 203.

(3) A. R. KATRITZKY et J. M. LAGOWSKI, *Heterocyclic chemistry*, Methuen, 1960, p. 221-222.

(4) K. VON AUWERS et H. HOLLMANN, *Ber.*, 59, 1926, p. 601.

(5) J. ELGUERO, R. JACQUIER, G. TARRAGO et H. C. N. TIEN DUC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 293.

(6) E. G. BRAIN et I. L. FINAR, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2435.

(7) I. L. FINAR et B. H. WALTER, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1588.

(8) R. HUTTEL, H. WAGNER et P. JOCHUM, *Ann. Chem.*, 593, 1955, p. 179.

(9) Spectres R. M. N. déterminés sur l'appareil « Varian A-60 » du laboratoire de Résonance magnétique nucléaire de la Faculté des Sciences de Montpellier. Déplacements chimiques en τ par rapport au T. M. S. interne.

(10) C. A. ROJAHN, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 607.

(11) J. ELGUERO et R. JACQUIER, *J. chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1242.

(12) J. ELGUERO, R. JACQUIER et H. C. N. TIEN DUC, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Service Chimie P. C.*, 1, *Faculté des Sciences, E.N.S.C.M.*, 8, *rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de synthèse des cétones β-acétyléniques vraies.* Note (*) de M. **Jacques Le Gras**, transmise par M. Pierre Desnuelle.

L'oxydation des alcools β-acétyléniques vrais R—CHOH—CH_2—C≡CH, par le mélange sulfochromique aux environs de — 15°C, fournit les cétones β-acétyléniques correspondantes à côté de leurs isomères alléniques. Les cétones β-acétyléniques peuvent être isolées après que les cétones alléniques aient été bloquées sous forme de produit d'addition de Diels-Alder par traitement avec le furanne.

E. R. H. Jones et coll. (1) ont montré en 1954 que l'oxydation de l'acide-alcool HOOC—C≡C—CH_2—CH_2OH par le mélange sulfochromique conduisait directement à l'acide allène dicarboxylique HOOC—CH=C=CH—COOH.

Cette méthode originale de création de l'enchaînement allénique a été utilisée ultérieurement par Mme Gaudemar-Bardone (2) qui a obtenu le dibenzoyl-allène C_6H_5—CO—CH=C=CH—CO—C_6H_5 par oxydation du glycol C_6H_5—CHOH—CH_2—C≡C—CHOH—C_6H_5, et par M. Bertrand (3) qui a préparé plusieurs cétones alléniques conjuguées du type R—CO—CH=C=CH_2 (où R est un groupement alcoyle) par oxydation des alcools β-acétyléniques R—CHOH—CH_2—C≡CH.

L'étude de cette réaction a été reprise récemment par M. Bertrand et nous-même : on constate que suivant les conditions opératoires, on obtient soit une cétone α-allénique, soit un mélange constitué de cétone β-acétylénique R—CO—CH_2—C≡CH, de cétone α-allénique et de cétoéther éthylénique provenant de l'addition de l'alcool β-acétylénique sur la cétone allénique [(4), (5)].

Ni la distillation, ni la chromatographie en phase gazeuse, ne permettent de séparer les deux cétones isomères. Il est toutefois possible d'isoler la cétone β-acétylénique en mettant à profit les propriétés diénophiles de la cétone α-allénique, qui donne aisément des produits d'addition avec les diènes conjugués (6).

Pour des raisons de commodité, le diène-1.3 choisi est le furanne.

A. Oxydation des alcools β-acétyléniques R—CHOH—CH_2—C≡CH. — Ces alcools sont obtenus en opposant un aldéhyde au magnésien du bromure de propargyle (7).

Mode opératoire. — Dans une réacteur de 3 l muni d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on place 3,5 moles d'alcool β-acétylénique en solution dans 800 cm^3 d'acétone.

Le réacteur est alors plongé dans un mélange réfrigérant dont la température est maintenue au voisinage de — 40°C. On verse par l'ampoule à brome une solution de 320 g d'anhydride chromique dans 900 cm^3 d'eau et 270 cm^3 d'acide sulfurique concentré. L'addition est réglée de telle manière que la

température du milieu réactionnel reste voisine de — 15°C. La réaction terminée, on ajoute au contenu du réacteur un minimum d'eau nécessaire à la mise en solution des sels de chrome. On extrait plusieurs fois à l'éther. Après les traitements d'usage, le solvant est chassé et le résidu distillé sur colonne de Crismer.

Cette distillation donne deux fractions ayant des températures d'ébullition très différentes.

a. Par distillation sur une colonne de haute efficacité, la fraction I peut être résolue en trois fractions obtenues dans l'ordre suivant :

— un mélange de cétone β-acétylénique $R-CO-CH_2-C\equiv CH$ et de cétone α-allénique $R-CO-CH=C=CH_2$;

— une cétone acétylénique conjuguée $R-CO-C\equiv C-CH_3$ qui constitue le terme ultime de l'isomérisation;

— l'alcool de départ non oxydé.

b. La fraction II a un point d'ébullition très supérieur à celui de la fraction I.

Son spectre infrarouge présente les bandes suivantes :

— 1685 cm^{-1} (groupement carbonyle conjugué);

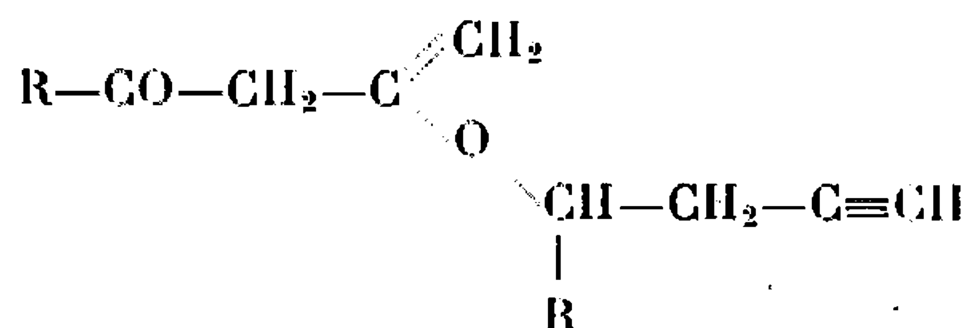
— 3 300 et 2 120cm^{-1} (fonction acétylénique vraie $-C\equiv C-H$);

— 1610 cm^{-1} (groupement oléfinique $>C=C<$ conjugué avec le carbonyle);

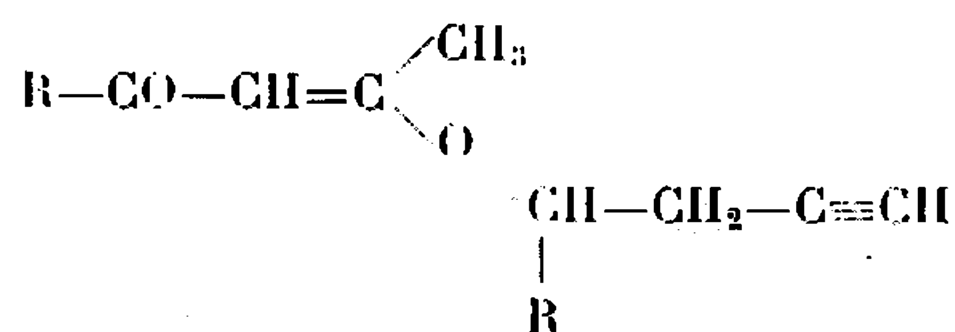
— 1230 cm^{-1} (groupement éther vinylique $=\overset{|}{C}-O-C$).

Cette fraction peut être hydrolysée par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 20 % et à 40°C. Dans les produits d'hydrolyse on identifie deux constituants : l'alcool β-acétylénique soumis à l'oxydation, et une dicétone β, $R-CO-CH_2-CO-CH_3$ facilement identifiable par le point de fusion de son sel de cuivre.

Ces résultats joints à ceux de l'analyse centésimale permettent de conclure qu'il s'agit d'un cétoéther d'énol formé par addition en 1.4 de l'alcool β-acétylénique $R-CHOH-CH_2-C\equiv CH$ sur la cétone α-allénique $R-CO-CH=C=CH_2$: le cétoéther d'énol-allylique primitivement formé :



s'équilibre ensuite avec la forme conjuguée plus stable



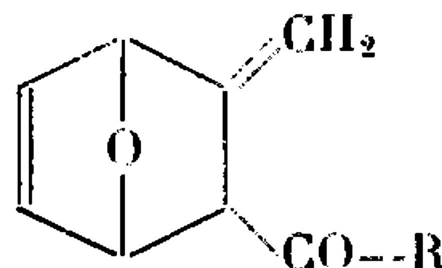
B. Obtention des cétones β-acétyléniques. — Le mélange





est traité par le furanne en excès, en ampoule scellée, à 80 — 100°C pendant 3 h.

La réaction terminée, la distillation permet de séparer deux composés : la cétone β-acétylénique $R-CO-CH_2-C\equiv CH$, et un produit d'addition de la forme



(mélange des structures endo et exo) ([8]).

Les cétones suivantes ont été ainsi obtenues :

a. l'hexyne-1 one-4 : $C_2H_5-CO-CH_2-C\equiv CH$. $É_{20}$ 44°C; n_D^{25} 1,4400; d_4^{25} 0,8979; R. M. exp. = 28,12; R. M. calc. = 27,79. *Spectre infrarouge :* $\nu(\equiv C-H)$: 3 311 cm^{-1}; $\nu(C\equiv C)$: 2127 cm^{-1}; $\nu(C=O)$: 1723 cm^{-1};

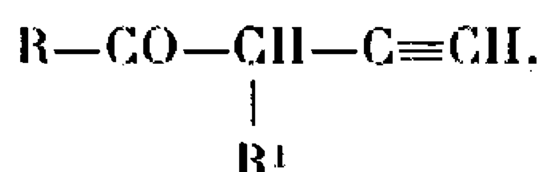
b. l'heptyne-1 one-4 : n-$C_3H_7-CO-CH_2-C\equiv CH$. $É_9$ 45°C; n_D^{19} 1,4419; d_4^{19} 0,8956; R. M. exp. = 32,51; R. M. calc. = 32,53. *Spectre infrarouge :* $\nu(\equiv C-H)$: 3 310 cm^{-1}; $\nu(C\equiv C)$: 2120 cm^{-1}; $\nu(C=O)$: 1720 cm^{-1}.

A notre connaissance, les cétones β-acétyléniques $R-CO-CH_2-C\equiv CH$ (où R = alcoyle) n'ont jamais été isolées auparavant.

Seules étaient connues, la phénylpropargylcétone



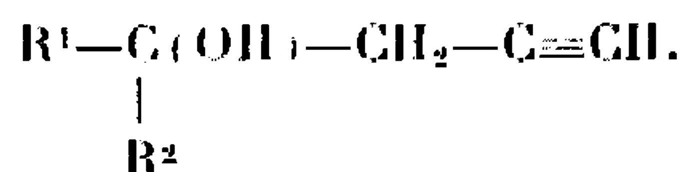
et les cétones du type





où R et R¹ sont des radicaux alcoyles ([10]), obtenues par oxydation des alcools correspondants.

Les cétones β-acétyléniques réagissent normalement avec un magnésien saturé pour donner un alcool β-acétylénique tertiaire



Ainsi en opposant le magnésien du bromure d'éthyle à l'hexyne-1 one-4 et à l'heptyne-1 one-4, on obtient deux alcools identifiables à l'éthyl-4 hexyne-1 ol-4 et à l'éthyl-4 heptyne-1 ol-4 préparés par addition du magnésien du bromure de propargyle sur la pentanone-3 et sur l'hexanone-3, suivie d'hydrolyse.

— D'autre part, opposées aux hydrazines substituées, ces cétones conduisent à des pyrazoles, même dans le cas où le substituant est un groupement particulièrement attracteur, tel que le radical tosyle.

Ainsi l'hexyne-1 one-4 traitée par la tosylhydrazine donne le tosyl-1 éthyl-3 méthyl-5 pyrazole (F 65°C; spectre ultraviolet : λ_{max} 243, ε_{max} 14 500), [résultat analogue à celui obtenu par H. B. Henbest avec la phénylpropargylcétone ([9])], alors que l'isomère allénique $C_2H_5—CO—CH=C=CH_2$, conduit dans les mêmes conditions au tosyl-1 méthyl-3 éthyl-5 pyrazole (F 77-78°C; spectre ultraviolet : λ_{max} 240, ε_{max} 16 400) ([11]).

Dans les deux cas, ces réactions constituent des méthodes de synthèse univoque de pyrazoles.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) E. R. H. Jones, G. H. Mansfield et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3208.
(2) F. Gaudemar-Bardone, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2471.
(3) M. Bertrand, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1790.
(4) M. Bertrand et J. Le Gras, *Journées de Chimie organique des Sections du Midi de la Société chimique de France*, Marseille, 5 et 6 avril 1965.
(5) J. Le Gras et M. Bertrand, *Assemblée annuelle de la Société chimique de France*, Dijon, 25 et 26 mai 1965.
(6) M. Bertrand et J. Le Gras, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 404.
(7) M. Gaudemar, *Thèse d'État*, Paris, 1956.
(8) J. Le Gras, *Thèse d'État*, Marseille, 1966.
(9) H. B. Henbest, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4536.
(10) M. Bertrand, *Thèse d'État*, Marseille, 1959.
(11) M. Bertrand, J. Elguero, R. Jacquier et J. Le Gras, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 782-785.

(Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie CB, BG, B, Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'énergie superficielle de domaine d'antiphase de précipités ordonnés cohérents, sans contraintes d'interface ni interactions chimiques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Castagné**, **André Pineau** et **Michel Sindzingre**, présentée par M. Georges Chaudron.

On observe fréquemment des empilements de lignes de dislocations groupés par paires (*fig.* 1) dans des alliages durcis par précipitation cohérente et ordonnée. Un modèle permettant de déterminer l'énergie superficielle de domaine d'antiphase des précipités ordonnés a été développé dans le cas où il n'existe pas de contraintes d'interface entre la matrice et les particules, et où l'on peut négliger l'interaction de nature chimique entre les atomes de précipités et ceux de la matrice.

Introduire par traitement thermique une précipitation cohérente dans une matrice cristalline est un procédé connu pour accroître certaines propriétés de cette matrice, notamment sa limite élastique [(1), (2)]. L'accroissement des propriétés dépend de nombreux facteurs comme : la forme, la taille, la répartition des précipités, etc.

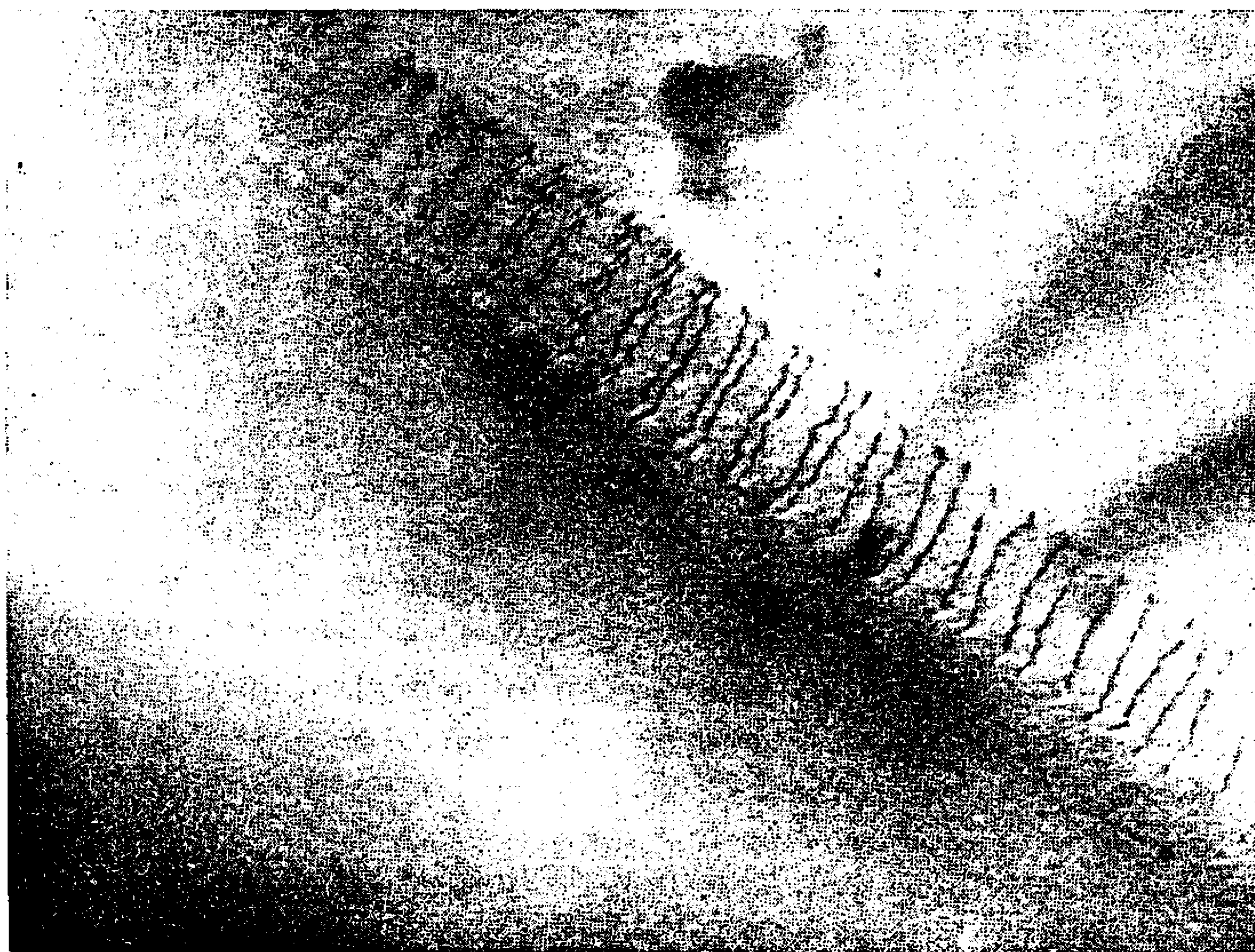


Fig. 1. (G × 45 000).

Dans le cas où le précipité cohérent a de plus une structure ordonnée, un autre paramètre particulièrement important intervient : l'énergie superficielle de domaine d'antiphase [(3), (4), (5)]. En effet, le passage de la première dislocation à travers le précipité ordonné, c'est-à-dire la fin de la défor-

mation dans le domaine élastique, introduit une antiphase, d'ailleurs détruite par le passage de le deuxième dislocation, mais réintroduite par le passage de la troisième, ainsi de suite. Les dislocations seront donc groupées par paires.

Nous nous plaçons dans le cas où il n'existe pas de contraintes d'interface entre la matrice et les particules et où l'on peut négliger l'interaction de nature chimique entre les atomes de précipités et ceux de la matrice. Nous nous proposons alors de calculer l'énergie superficielle de domaine d'antiphase, par l'interprétation de l'empilement de dislocations qu'on peut voir sur la figure 1 ([6]).

L'empilement de la figure 1 est schématisé sur la figure 2.

Les dislocations sont soumises à :

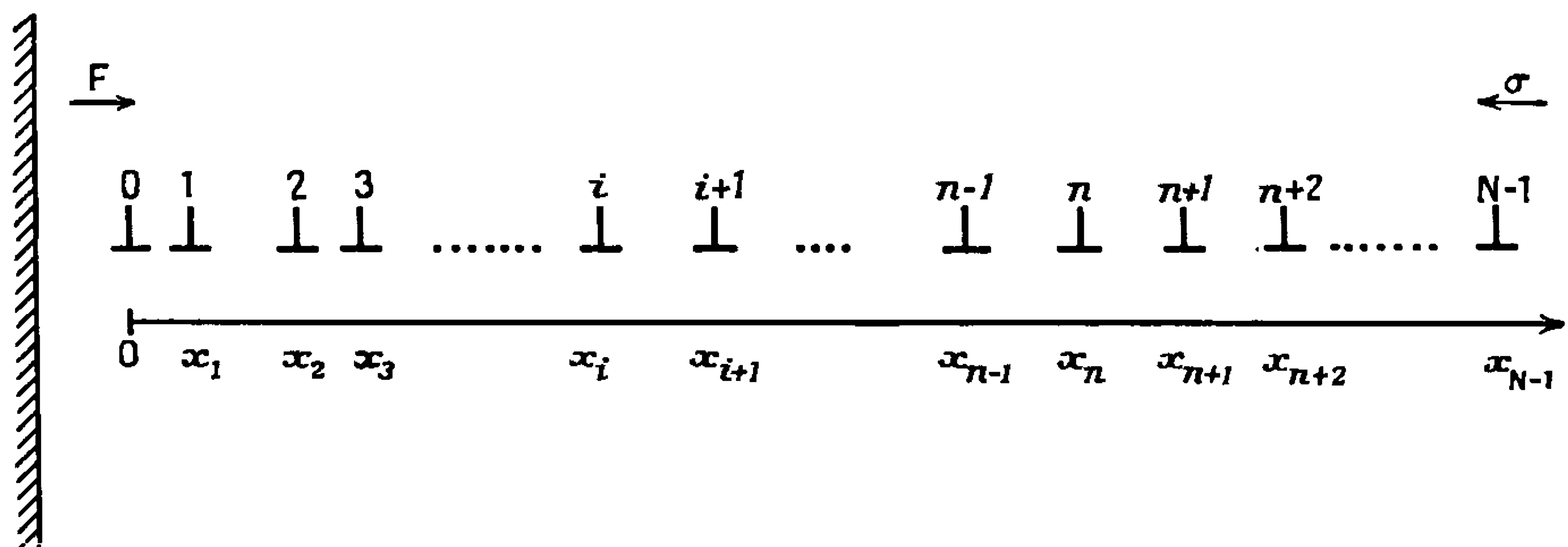


Fig. 2.

— une force ayant pour origine la contrainte effective appliquée;
— une force F de répulsion provenant de la barrière.

On considère que cette force F décroît rapidement lorsqu'on s'éloigne de la barrière de telle sorte qu'elle n'agit que sur la première dislocation;

— une force d'interaction entre dislocations;
— une force ayant pour origine la création de l'antiphase, ceci pour les n premières dislocations (n tel que $nb = 2r$). Cette force diminuant avec l'aire A du domaine d'antiphase (*fig.* 3).

On notera :

x_i, distance entre la dislocation o et la dislocation i;
σ, contrainte appliquée;
r, rayon moyen des précipités dans le plan de glissement $\left(r = \sqrt{2/3}\,\mathrm{R}\right)$, où R est le rayon des particules;
L, distance moyenne des précipités dans le plan de glissement;
γ, énergie superficielle de domaine d'antiphase;
F, force de répulsion provenant de la barrière;
N, nombre total de dislocations de l'empilement.

L'équilibre s'écrit :

— Pour la dislocation de tête :

$$\frac{\mu b^2}{2\pi k}\left\{\sum_{j=1}^{N-1}\frac{1}{x_j}\right\} + \sigma b - F - \frac{\gamma \pi r^2}{L^2} = 0;$$

— Pour les dislocations suivantes ($1 \leq i \leq n$) :

$$\frac{\mu b^2}{2\pi k}\left\{\sum_{\substack{j=0\\ j\neq i}}^{j=N-1}\frac{1}{x_i - x_j}\right\} = \sigma b - (-1)^i \frac{\gamma r^2}{L^2}(2\theta - \sin 2\theta);$$

— Pour les dernières dislocations ($n < i < N$) :

$$\frac{\mu b^2}{2\pi k}\left\{\sum_{\substack{j=0\\ j\neq i}}^{N-1}\frac{1}{x_i - x_j}\right\} = \sigma b, \qquad \text{avec} \quad \cos\theta = \frac{ib}{2r}.$$

On peut mesurer d'après les clichés de microscopie électronique les valeurs de x_i, r et L. Comme pour déterminer les deux inconnues restantes on

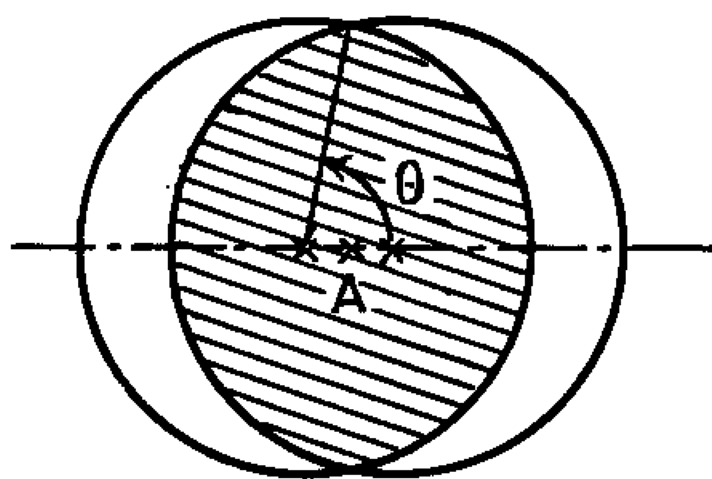


Fig. 3.

dispose environ d'une trentaine d'équations, on calculera γ par la méthode des moindres carrés.

La résolution de ces équations a été effectuée par calcul sur machine, à partir de données obtenues pour un alliage à base nickel. Cet alliage est en effet connu pour donner les précipités cohérents de $Ni_3(TiAl)$, sans présenter le phénomène de glissement dévié qu'on observe sur des alliages du même type, mais de composition plus simple, qui ont une énergie de faute d'empilement plus élevée. Il a pour composition :

C........	0,04	Mo.......	7
Ni.......	55,5	Ti........	2
Cr........	19	Al........	2,3
Co.......	14		

Les précipités sont caractérisés par $r = 40$ Å et $L = 130$ Å. Avec ces valeurs et $\mu = 8{,}3 \cdot 10^{11}$ dyne/cm², $b = 2{,}5$ Å, $k = 0{,}7$, on obtient $\gamma = 220$ ergs/cm², valeur qui est de l'ordre de grandeur de celles déterminées par des méthodes différentes [(2), (4)].

En conclusion, le modèle permet de rendre compte de l'empilement des dislocations observé, mais compte tenu de l'imprécision sur la détermination de r et L, il convient d'être prudent sur la valeur de γ ainsi déterminée.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) KELLY et FINE, *Acia Met.*, 5, 1957, p. 365.
(2) CASTAGNE, *Congrès sur les dislocations*, Toulouse, 1966; *Journal de Physique* (à paraître).
(3) KELLY et NICHOLSON, *Precipitation Hardening*, Pergamon Press, 1963, p. 328.
(4) GLEITER et HORNBOGEN, *Phys. Stat. Sol.*, 12, 1965, p. 235.
(5) PINEAU et CASTAGNE, Communication *Journées d'Automne*, 1966 (à paraître).
(6) CASTAGNE, in *Microscopie électronique des lames minces cristallines* de G. SAADA, (Masson, Paris, 1966), p. 290.

(*École Nationale Supérieure des Mines,*
60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence d'un phénomène de germination dans la réaction du fluor sur le cuivre.* Note (*) de MM. **Jacques Gillardeau, Louis Vincent** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions de formation de germes de fluorure CuF_2 sont précisées sur le cuivre en fonction de la température, de la pression et de la pureté du gaz réactionnel.

Depuis les premiers travaux de Bénard et coll. qui mirent en évidence un phénomène de germination et croissance au cours de la formation des films minces d'oxyde sur certains métaux, de nombreuses études ont été consacrées ces dernières années à l'analyse de cet aspect nouveau

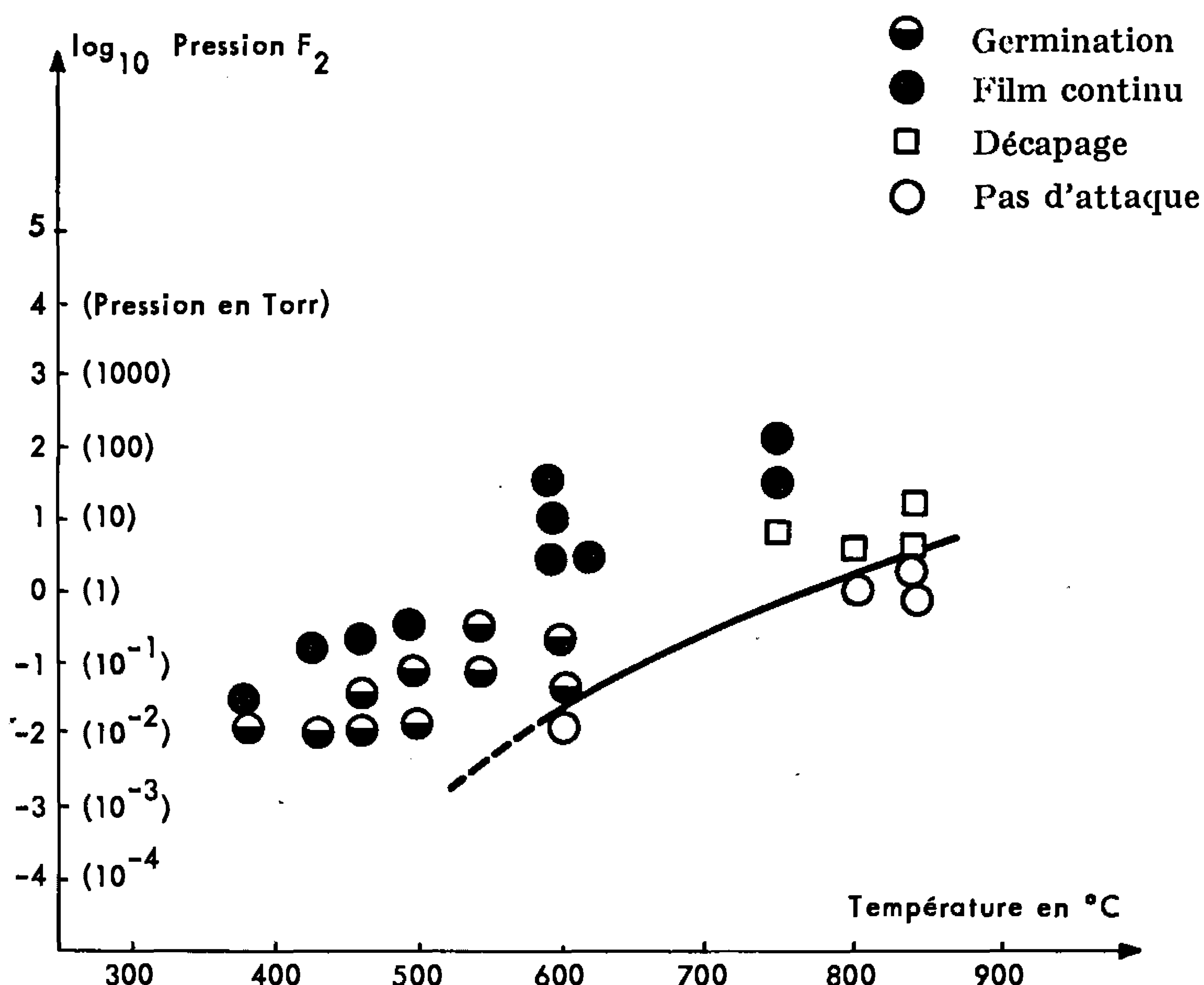


Fig. 1. — Conditions de formation des germes de fluorure CuF_2 (durée expérimentale : 40 mn).

de l'oxydation. Ce phénomène présente un caractère très général puisqu'il n'apparaît pas seulement en présence d'oxygène mais au cours d'un grand nombre de réactions parmi lesquelles la sulfuration et la bromuration de différents métaux [(1), (2)]. Rappelons que les conditions les meilleures pour suivre son évolution exigent un faible pouvoir oxydant de l'atmosphère et une température suffisamment élevée pour permettre une diffusion superficielle active des produits de la réaction.

La recherche du phénomène de germination au cours de la fluoruration du cuivre entre dans le cadre général d'une étude du comportement de ce métal en présence de différents agents fluorants gazeux (HF, F_2, ClF_3) qui a déjà donné lieu à plusieurs publications [(3), (4)]. Il nous a paru également intéressant de préciser la nature et la stabilité des produits formés au cours d'une réaction sur laquelle on possède très peu de données fondamentales; l'existence de CuF à l'état solide est en effet très controversée; quant à la chaleur de formation de CuF_2 elle n'a été déterminée que par une méthode très indirecte (5).

Nous avons utilisé au cours de ces expériences du cuivre de haute pureté (99,999 %) sous forme de plaquettes monocristallines ou polycristallines dont la surface était préparée par polissage électrolytique. Une méthode de purification du fluor par distillation fractionnée a été mise au point. Elle nous a permis d'obtenir un gaz d'une teneur résiduelle en oxygène inférieure à 0,02 % en volume. Du fait de la réactivité très élevée du fluor notamment à l'égard de la silice et des composés organiques, nous avons utilisé un appareillage entièrement métallique et étanche au vide qui a été décrit par ailleurs (3). Celui-ci était directement relié à la colonne à distiller et à un analyseur de gaz. Une platine chauffante spécialement conçue pour les études de fluoruration (6) nous a permis en outre de suivre en microscopie optique l'évolution de la réaction. Enfin, toutes les précautions étaient prises pour éviter une pollution du gaz au contact des parois des chambres à corrosion.

Les résultats expérimentaux sont matérialisés sommairement dans un diagramme pression-température valable pour une durée expérimentale de 40 mn (*fig.* 1). Deux domaines apparaissent. Dans l'un, du côté des faibles pressions la surface reste inattaquée, dans l'autre, au contraire, on observe soit la formation et la croissance d'un composé superficiel, soit un décapage de la surface dû à la formation d'un composé volatil. La diffraction électronique sous incidence rasante montre que le composé formé sur le métal ou recueilli sur les parois froides de l'appareil est uniquement constitué de fluorure cuivrique CuF_2. On peut, par conséquent conclure à l'instabilité de CuF solide dans les conditions de nos expériences. La courbe qui limite les deux domaines nous a permis de calculer l'enthalpie de formation de CuF_2. La valeur trouvée de l'ordre de 60 $kcal.mole^{-1}$ est

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 2. — Influence de la pression et de la température sur le nombre de germes (durée expérimentale : 40 mn) (G × 100.)

(*a*) $0,5.10^{-1}$ torr, 380°C; (*b*) $0,5.10^{-1}$ torr, 550°C; (*c*) $1,5.10^{-1}$ torr, 550°C.

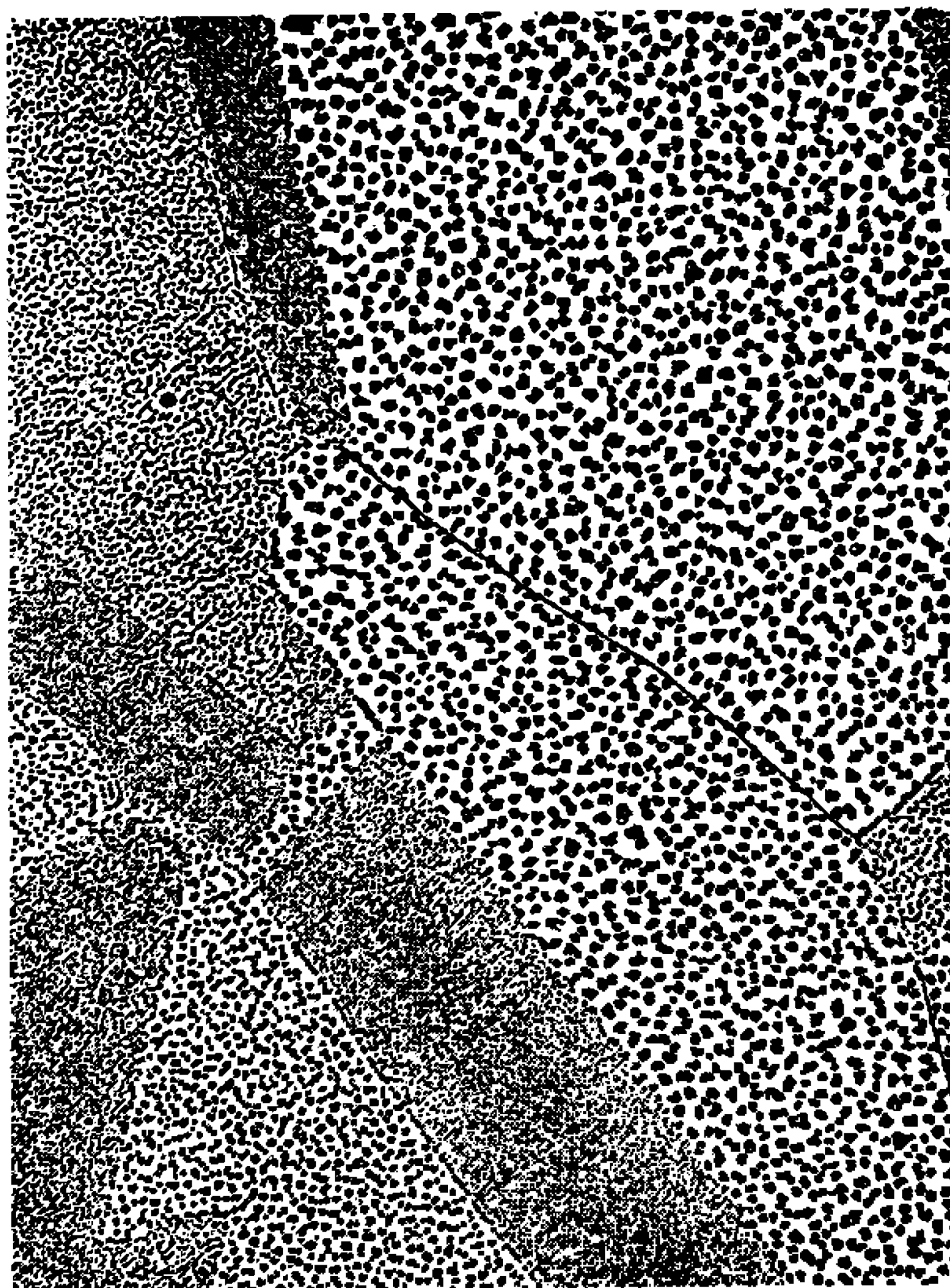


Fig. 2 *a*.

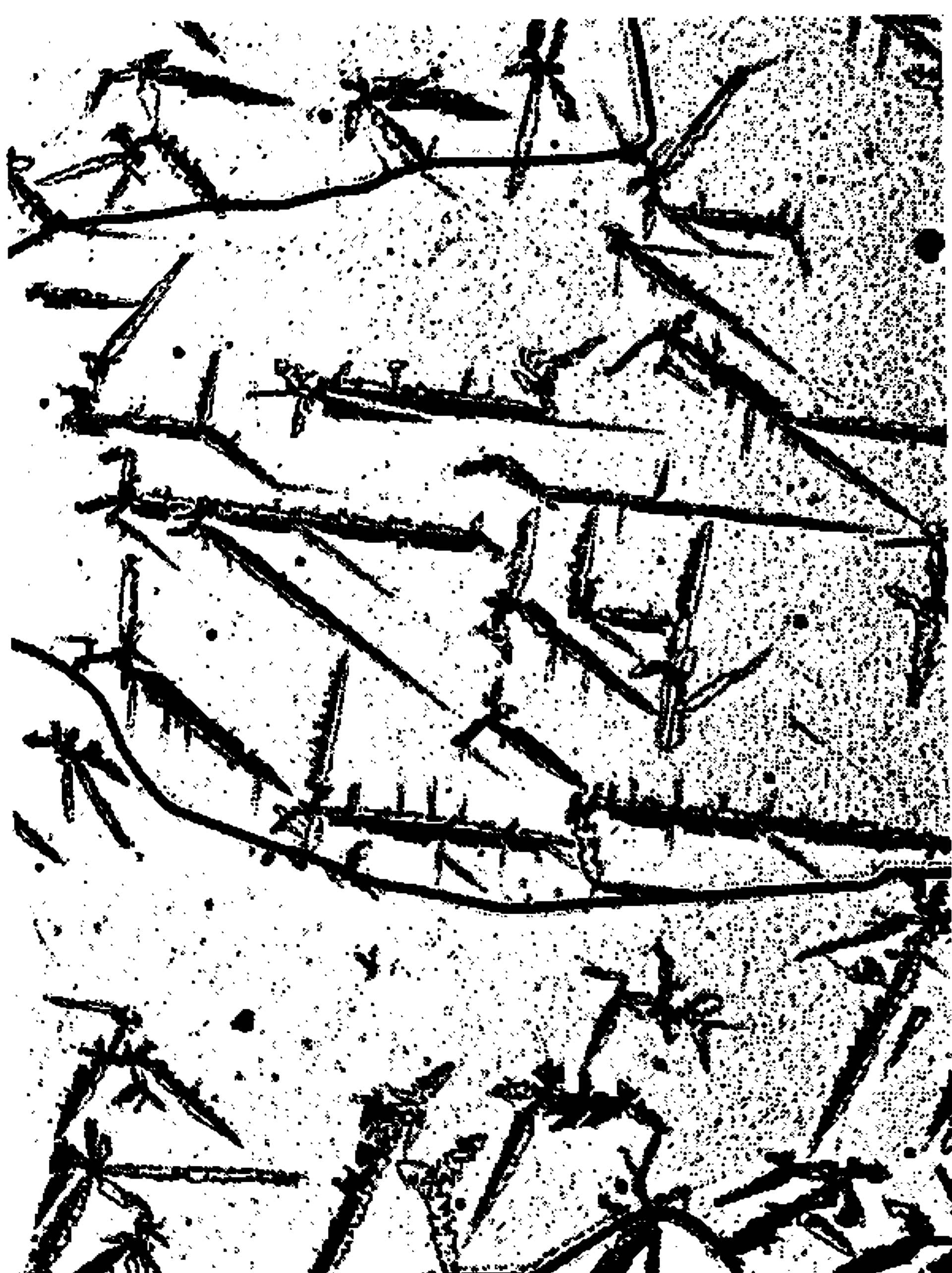


Fig. 2 *b*.



Fig. 2 *c*.

très imprécise par suite des difficultés inhérentes à la réalisation de faibles pressions de fluor. Nous pensons cependant qu'elle rend mieux compte de la stabilité de CuF_2 que celle déterminée antérieurement à partir de la chaleur de dissolution de ce composé (128 kcal.mole^{-1}) ([5]).

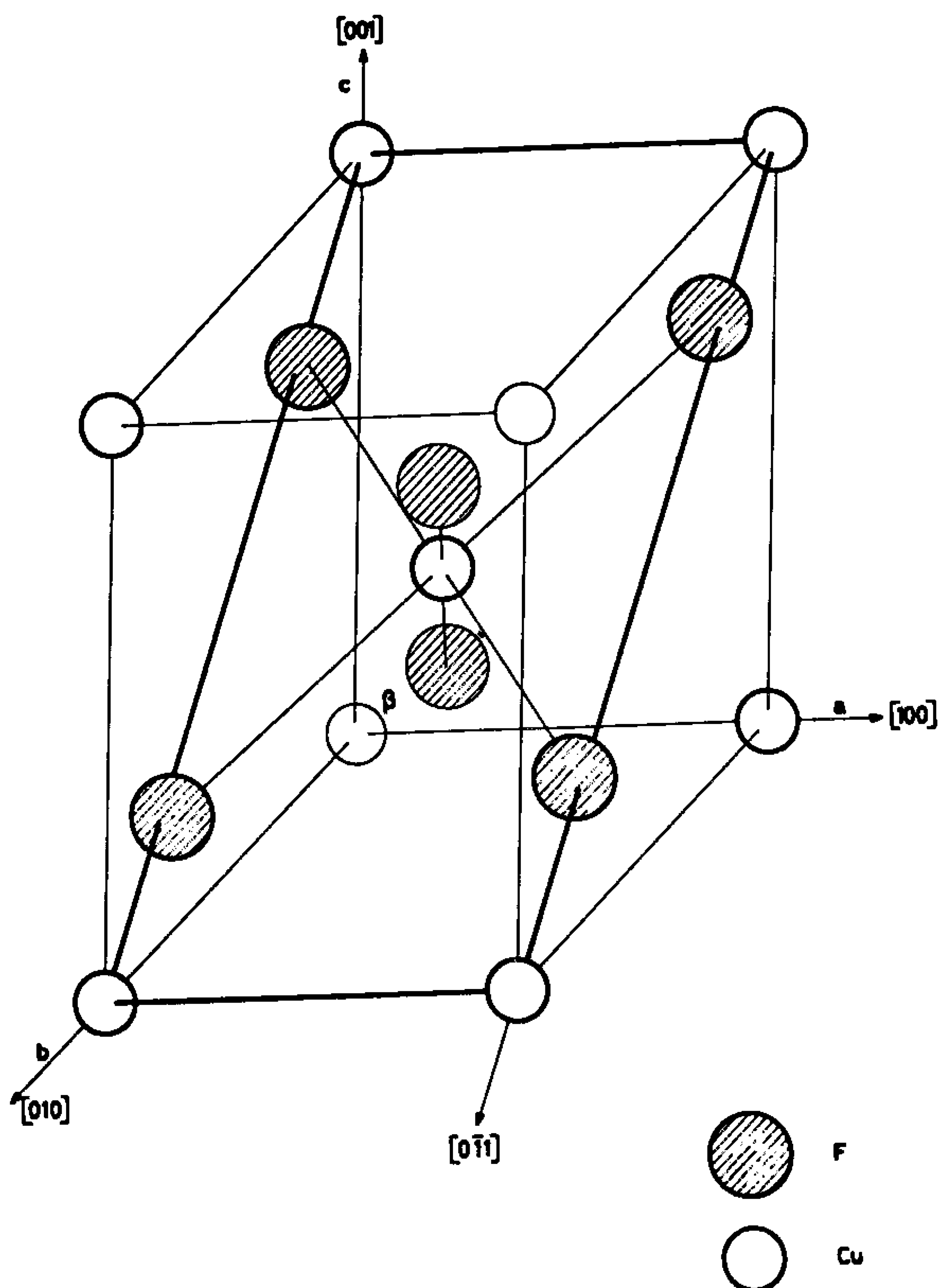


Fig. 3. — Plan d'accolement du fluorure monoclinique CuF_2.

Conformément à nos prévisions, dans des conditions faiblement fluorantes, c'est-à-dire pour des pressions de fluor légèrement supérieures à la pression de dissociation du fluorure et pour des températures comprises entre 350 et 600°C, nous avons observé un phénomène de germination et croissance du fluorure (*fig.* 1). Ses caractéristiques sont analogues à celles mises en évidence dans d'autres réactions gaz-métal, notamment en ce qui concerne l'influence des différents facteurs sur le nombre des germes. On voit en particulier que le nombre des germes augmente lorsque augmente la pression et diminue lorsque la température augmente (*fig.* 2 *a*, *b* et *c*). On note également une influence marquée de l'orientation cristalline du métal sur le nombre et la morphologie des germes. Par diffraction électro-

nique le caractère épitaxique des germes a été confirmé et le plan d'accolement du fluorure déterminé : quelle que soit l'orientation cristalline du métal sous-jacent, c'est le plan le plus dense en atomes de fluor : plan (011) du CuF_2 monoclinique qui se trouve au contact du cuivre (*fig.* 3). Il est à noter que les cristaux de fluorure formés dans ces conditions se volatilisent moins rapidement à haute température et résistent mieux à l'hydratation au contact de l'humidité de l'air que le fluorure pulvérulent. Cette stabilité accrue observée pour des dimensions de cristaux sensiblement équivalentes peut s'expliquer par une plus grande perfection cristalline et une plus grande pureté du fluorure dues aux conditions particulières de croissance.

La présence d'oxygène dans le fluor peut influencer considérablement la réaction. C'est ainsi que pour des teneurs en oxygène comprises entre 0,02 et 0,1 % en volume, on observe tout d'abord l'apparition de germes d'oxyde puis celle de germes de fluorure alors que pour des teneurs supérieures à 0,1 % on observe uniquement la formation de germes d'oxyde cuivreux. Ces observations illustrent le rôle important joué dans ces réactions par les impuretés de la phase gazeuse et expliquent dans une certaine mesure que la-germination des fluorures sur les métaux n'ait pas été signalée jusqu'à présent.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) J. Bénard, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 74-83.

(2) *Processus de nucléation dans les réactions des gaz sur les métaux et problèmes connexes* (Colloque n° 122, C. N. R. S., 1963, Éditions du C. N. R. S., 1965).

(3) J. Gillardeau, L. M. Vincent et J. Oudar, *Métaux, Corrosion, Industries*, 483, 1965, p. 441-450.

(4) L. M. Vincent, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris (Rapport C. E. A.).

(5) W. V. Wartenberg, *Anorg. Chem.*, 241, 1939, p. 381-393.

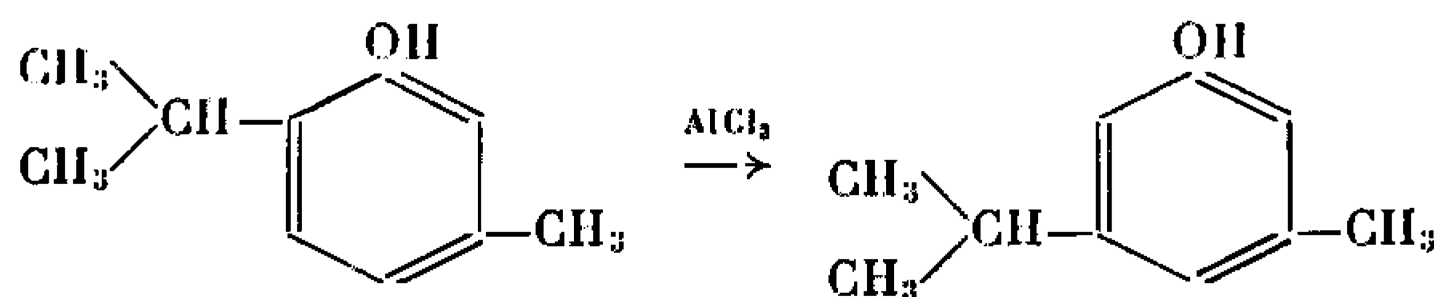
(6) L. M. Vincent et R. Hasson, *Revue de Métallurgie*, 5, 1965, p. 414-416.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Département de Physicochimie
et *École Nationale supérieure de Chimie de Paris,*
Laboratoire de Chimie appliquée,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'isomérisation par le chlorure d'aluminium du méthyl-3 isopropyl-6 phénol ou thymol ordinaire.* Note (*) de M. **Robert Perrin**, Mlle **Gisèle Salvadori** et M. **Guy Bertholon**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction d'isomérisation par le chlorure d'aluminium du méthyl-3 isopropyl-6 phénol ou thymol ordinaire est une réaction du premier ordre par rapport à ce composé. Cette réaction suit la relation d'Arrhénius entre 12 et 24°C. L'énergie d'activation est égale à 26,5 kcal/mole.

Tchitchibabine et Barkovsky ont montré que l'isomérisation par le chlorure d'aluminium des méthyl-3 isopropylphénols ou thymols isomères conduit au méthyl-3 isopropyl-5 phénol [1]. Nous avons étudié du point de vue cinétique le cas particulier du méthyl-3 isopropyl-6 phénol ou thymol ordinaire. La réaction est la suivante :



Le mélange réactionnel est réalisé avec 600 g de dichloro-1.2 éthane, 1 mole de thymol et 2 moles de chlorure d'aluminium. Afin d'amener ce mélange à la température désirée, à l'instant initial, nous avons placé dans le réacteur le chlorure d'aluminium dans du dichloro-1.2 éthane et dans un erlenmeyer le thymol ordinaire dans le même solvant. Les deux récipients sont alors portés à des températures choisies de telle sorte que la température finale du mélange soit la température du thermostat à cuve dans lequel est placé le réacteur. Les échantillons prélevés au cours du temps sont immédiatement hydrolysés, lavés à l'eau carbonatée puis distillés. Leur analyse a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'une colonne dont la phase stationnaire était le succinate de diéthylèneglycol. Nous avons vérifié que pour le catharomètre, utilisé à des poids égaux des substances étudiées correspondaient des pics chromatographiques de mêmes aires.

La reproductibilité des expériences est très bonne puisque les écarts observés sont inférieurs à 1 %. Nous avons vérifié que nous étions bien dans des conditions d'étude cinétique en faisant varier la vitesse d'agitation du mélange réactionnel : les écarts observés sont encore inférieurs à 2 %.

Appelant a la concentration initiale en thymol ordinaire et $a - x$ celle au temps t, nous avons représenté sur la figure 1 les courbes donnant

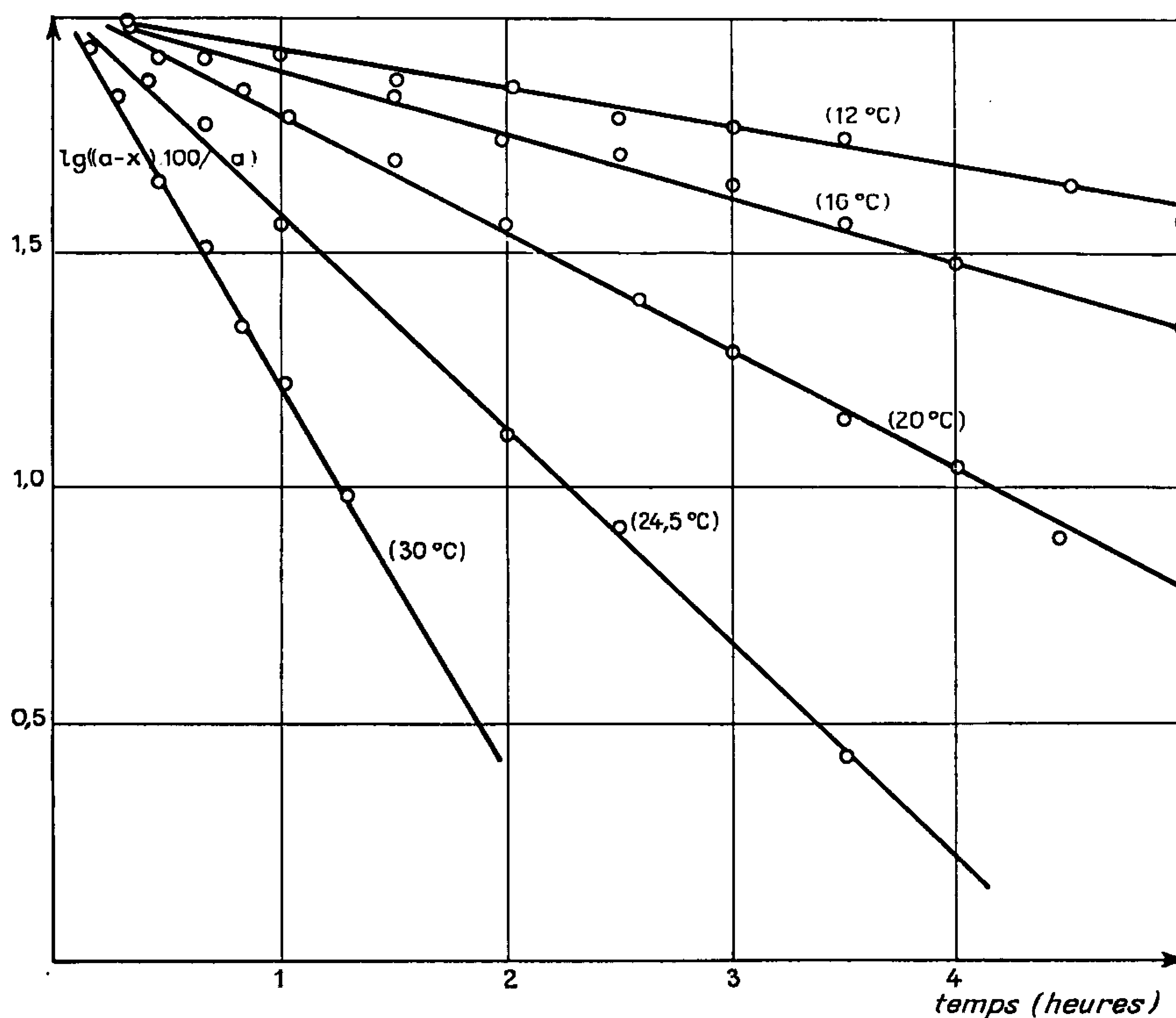


Fig. 1.

Log $[(a - x).100/a]$ en fonction du temps. Les droites obtenues montrent que la réaction étudiée est du premier ordre par rapport au thymol ordinaire ou si l'on veut par rapport au sel que ce phénol donne avec le chlorure d'aluminium. Nous avons déterminé les constantes de vitesse suivantes :

$$k_{12^\circ C} = 0,51.10^{-4}\ s^{-1},$$
$$k_{16^\circ C} = 0,89.10^{-4} \text{ » },$$
$$k_{20^\circ C} = 1,60.10^{-4} \text{ » },$$
$$k_{24,5^\circ C} = 3,22.10^{-4} \text{ » },$$
$$k_{30^\circ C} = 6,44.10^{-4} \text{ » }.$$

La figure 2 est la représentation graphique du logarithme décimal de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue. On obtient une droite pour les températures comprises entre 12 et 24,5°C. L'équation d'Arrhénius s'applique donc dans ce domaine de température. Le calcul de l'énergie d'activation donne $E = 26,5 \pm 0,5$ kcal/mole. On trouve pour constante absolue de la réaction : $A = 1,0.10^{16}$. Les résultats obtenus conduisent aux remarques suivantes :

Bien que la réaction de disparition du thymol ordinaire soit une réaction du premier ordre, la réaction de formation du méthyl-3 isopropyl-5 phénol n'en est pas une. Cela provient du fait qu'au début de la réaction apparaissent en quantités non négligeables d'autres phénols, tels que le méthyl-3 isopropyl-4 phénol, qui s'isomérisent à leur tour en méthyl-3 isopropyl-5 phénol.

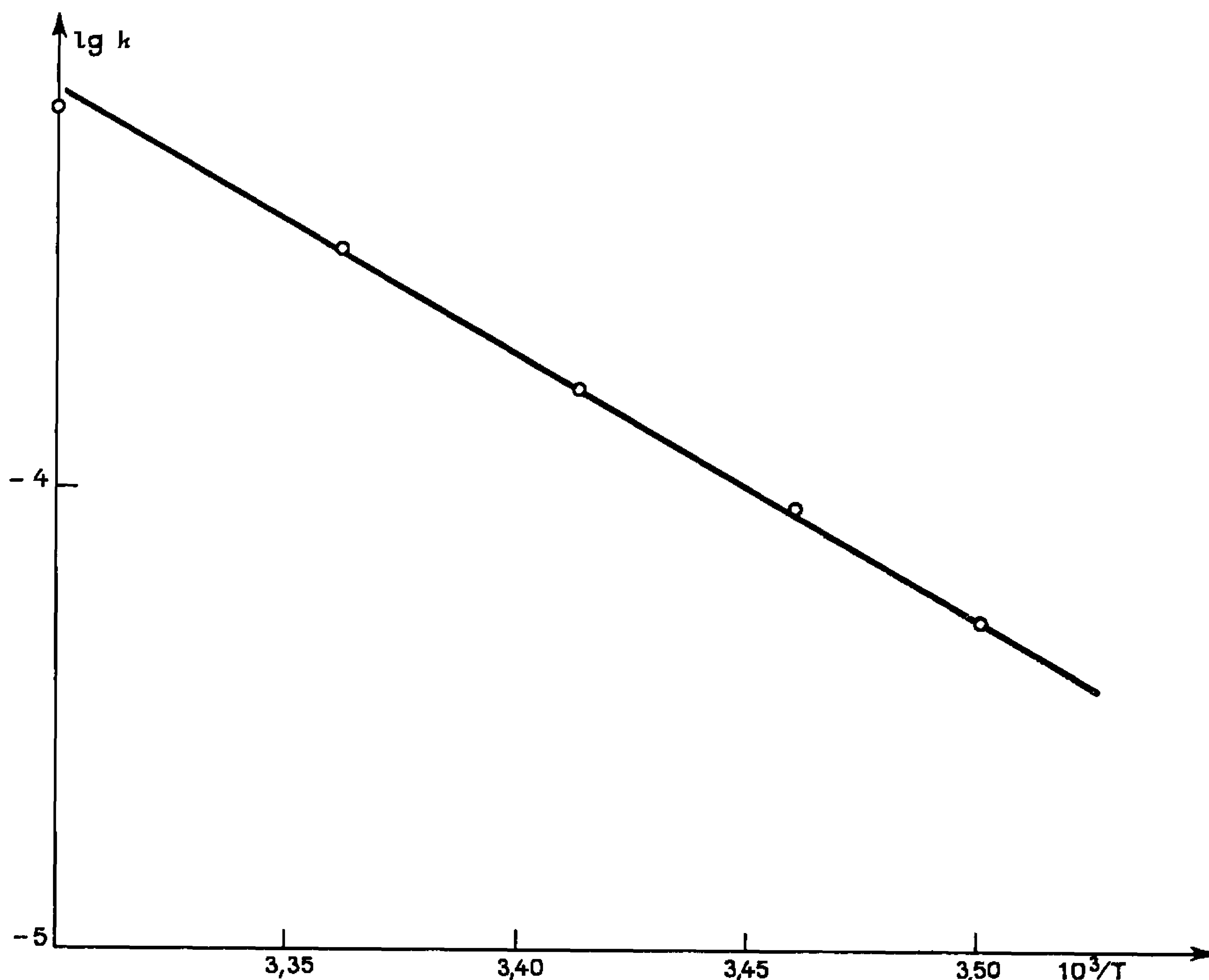


Fig. 2.

A la température de 30°C la réaction d'isomérisation étudiée est encore du premier ordre par rapport au thymol ordinaire. Cependant la constante de vitesse trouvée est plus faible que celle que permet de calculer la relation d'Arrhénius et cela quelle que soit la vitesse d'agitation. Cela provient très probablement de la formation à cette température de quantités non négligeables de polymères non dosables par chromatographie en phase gazeuse. La proportion de thymol ordinaire au temps *t* apparaît alors comme trop élevée puisque n'intervient pas au dénominateur de la fraction exprimant la quantité de ce phénol le poids des polymères formés.

L'ordre 1 trouvé pour la réaction d'isomérisation du thymol ordinaire est en accord avec le seul résultat connu concernant les réactions d'isomérisation des phénols par le chlorure d'aluminium. Baddeley ([2]) a en effet

montré que la réaction d'isomérisation du paracrésol en métacrésol par le chlorure d'aluminium sans solvant et à 135°C est monomoléculaire par rapport au sel du paracrésol donné par le chlorure d'aluminium.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

(¹) A. E. Tchitchibabine et C. Barkovsky, *Ann. Chim.*, 17, 1942, p. 316.
(²) G. Baddeley, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 527.

(*Laboratoire de Chimie générale II,*
Nouvelle Faculté des Sciences,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à la détermination du diagramme binaire* $SrCl_2$-$SrCO_3$. Note (*) de Mlles **Anne-Marie Martre** et **Paulette Pouillen**, présentée par M. René Lucas.

L'étude du système $SrCl_2$-$SrCO_3$ que nous avons effectuée est restée limitée aux températures inférieures à 900°C, ce qui correspond aux compositions allant du chlorure pur jusqu'à 50 % en moles de $SrCO_3$. L'eutectique est observé à 26 % en moles de $SrCO_3$ et à une température de 671°C bien que pour certains échantillons on ait noté une température de 680°C.

Le diagramme de solubilité a été obtenu en analyse thermique différentielle par températures décroissantes. Les pics de cristallisation les plus nets ont été observés sur des mélanges de sels portés à une température supérieure d'au moins 30° à leur température de fusion et pour des refroidissements de 3 à 5° par minute.

Le carbonate du commerce utilisé est un produit « pur » et le chlorure est un produit « pur, pour analyse ». Nous serons amenées à distinguer deux groupes de résultats qui semblent liés à l'origine du chlorure. Nous désignerons par A et B des chlorures de deux provenances distinctes. Nous avons toujours mélangé le carbonate avec du chlorure anhydre préparé à partir du chlorure commercial qui est hexahydraté.

Une étude thermogravimétrique préalable de ces sels purs et de l'un de leurs mélanges a permis d'étudier leur stabilité. A l'air, le carbonate est très stable jusqu'à 850°C et la diminution de masse est de l'ordre de 1 % à 960°C. Le palier du chlorure anhydre, obtenu dès 250°C, se prolonge jusque vers 900°C; cependant, si le sel fondu est maintenu un certain temps à cette température, la diminution de masse commence à se produire. Par contre, on note une décomposition plus rapide pour les mélanges des deux sels. Ainsi, pour un mélange contenant 30 % en moles de carbonate, fondant donc vers 710°C, la diminution de masse commence dès 800°C et elle est de 7 % à 900°C. Dans ces conditions, on peut donc bien, sans introduire d'erreur, porter le mélange à 30° au-dessus du point de fusion.

On a, d'autre part, vérifié que la présence de gaz carbonique augmente de façon sensible le domaine de stabilité du carbonate : pour un chauffage jusqu'à 1200°C, la perte de poids qui est d'environ 7 % pour un chauffage à l'air n'atteint pas 1 % si l'on établit une circulation de gaz carbonique à l'intérieur du four. Une telle circulation a été maintenue, par précaution, pour toutes les expériences.

Le tracé du diagramme ainsi obtenu est donné sur la figure 1.

La solidification du chlorure pur est observée à 866 $\pm$ 1°C ($\pm$ 1 représente la dispersion pour huit expériences). Elle est inférieure aux valeurs habituellement citées : 873 et 875°C [(1), (2), (3)].

Le point eutectique se situe à 26 % en moles de $SrCO_3$. Suivant les échantillons de chlorure utilisés, on obtient deux valeurs nettement différentes pour la température de cet eutectique. Le détail des points expérimentaux est donné sur la figure 2 sur laquelle sont notées les températures du début de la cristallisation eutectique en fonction de la composition.

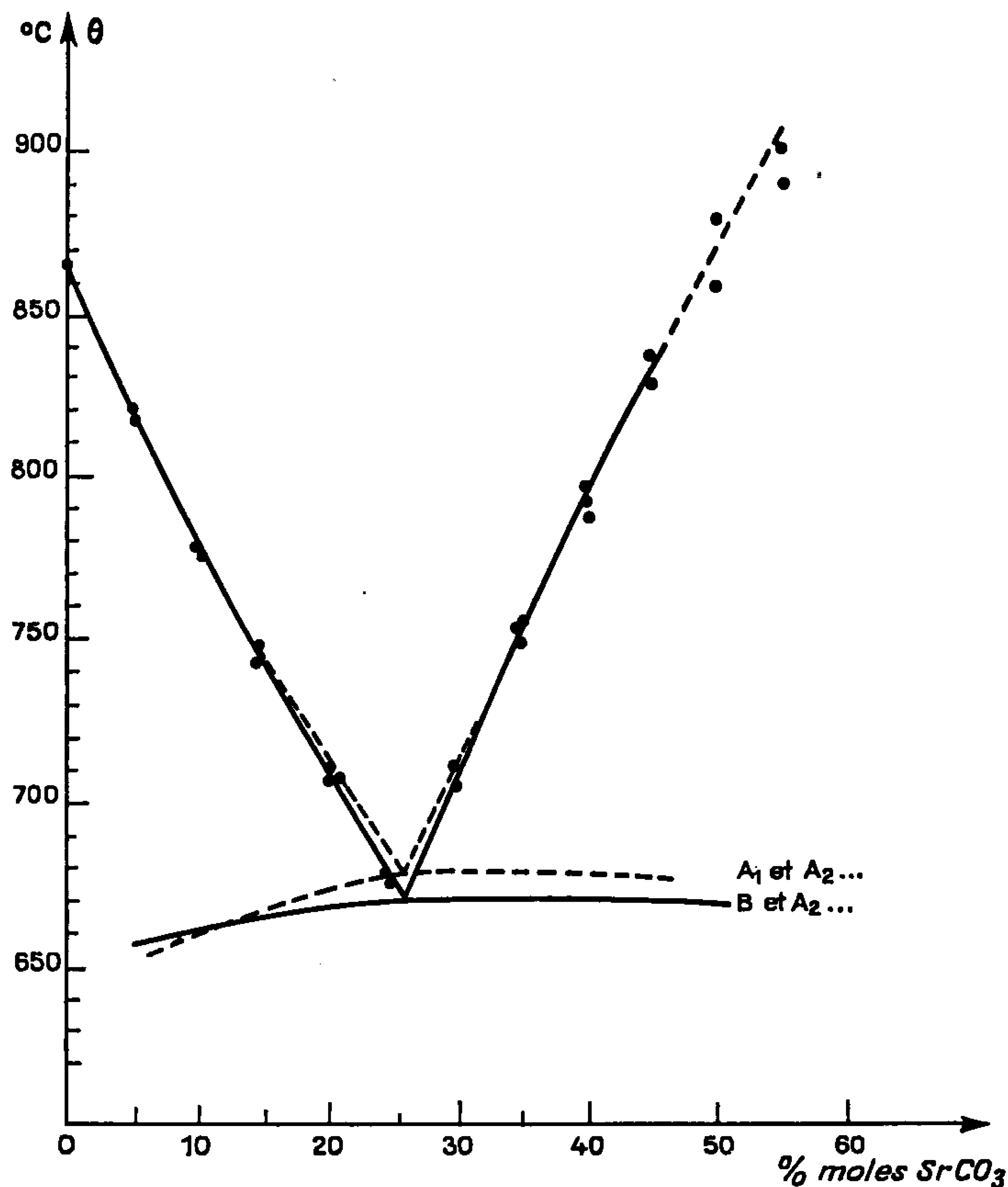


Fig. 1.

On constate qu'au voisinage de la composition eutectique et jusqu'à environ 50 % de $SrCO_3$ les points sont groupés autour de deux valeurs moyennes différentes. Les résultats relatifs aux produits B, même provenant de plusieurs livraisons, sont toujours groupés autour de la température 671 ± 3°C. Ceux relatifs aux produits A sont nettement moins homogènes : pour un premier échantillon de chlorure (A_1) la température de cristallisation eutectique est toujours 680 ± 2°C, tandis que pour les autres échantillons (A_2, ...) provenant d'envois différents, cette température n'a été obtenue que de façon intermittente et l'on a aussi souvent

retrouvé la température de 671°C. C'est donc celle-ci qui pourrait être retenue pour la température de l'eutectique.

Ce déplacement de température ne modifie d'ailleurs qu'assez peu l'allure générale de la courbe de solubilité, sauf au voisinage de l'eutectique (*fig.* 1).

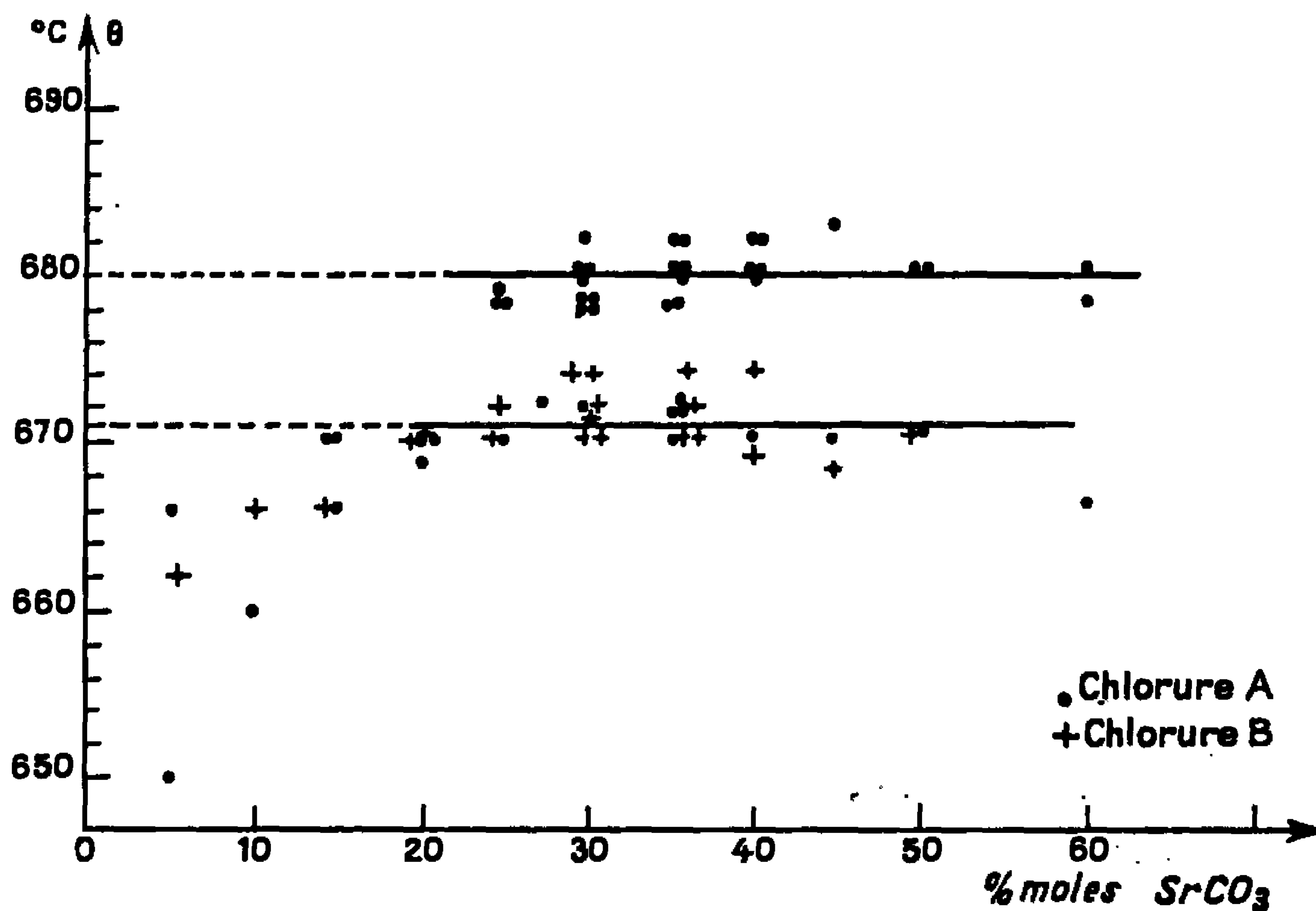


Fig. 2.

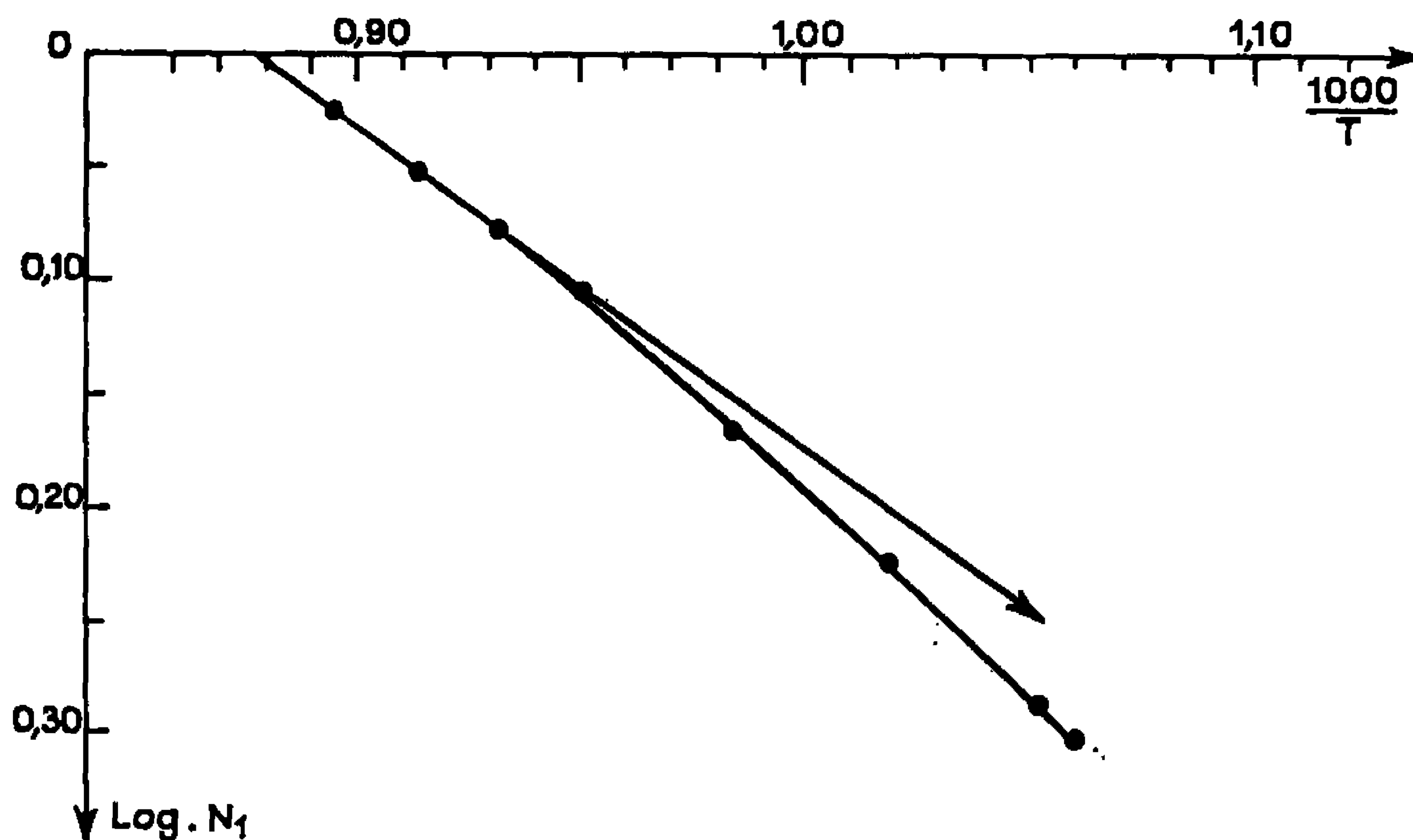


Fig. 3.

Quel que soit le chlorure utilisé, on remarque, en outre, que l'eutectique a tendance à cristalliser à une température trop basse lorsqu'on se rapproche du chlorure pur.

Les points expérimentaux qui déterminent la deuxième branche du diagramme présentent une dispersion qui devient importante lorsque la température de solidification est supérieure à 850°C, ce qui correspond

à des mélanges fondus portés à 900°C ou au-delà. Il est alors vraisemblable que la décomposition du carbonate et surtout l'évaporation du chlorure entraînent sur la composition une incertitude qu'il n'est plus possible de négliger. Les résultats au-delà de 45 % de $SrCO_3$ ne sont donc donnés qu'à titre indicatif. De toute façon, on ne peut pas extrapoler ce diagramme bien au-delà de la partie représentée sur la figure 1 puisque le carbonate subit ensuite une transformation qui a été observée à 925°C au chauffage et 909°C au refroidissement pour le carbonate que nous avons utilisé. Elle est mentionnée dans la littérature entre 700 et 926°C [(2), (4)]. Signalons également que pour les concentrations en carbonate voisines de 50 % et les concentrations supérieures, on observe, aussi bien avec les chlorures A qu'avec les B, un abaissement de la température de l'eutectique.

Les résultats relatifs à la première partie du diagramme, $SrCl_2$ étant considéré comme solvant, sont également représentés sur la figure 3 sur laquelle on a porté, en abscisses 1000/T, T étant la température absolue et en ordonnées le logarithme de la concentration, $N_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, n_1 et n_2 étant le nombre de moles de $SrCl_2$ et $SrCO_3$. La pente de la tangente à l'origine à la courbe expérimentale doit permettre de calculer la chaleur de fusion du solvant pur. On obtient ainsi pour $SrCl_2$, 2 900 cal/mole. Cette valeur est nettement inférieure à celle de 4100 cal/mole déterminée par Kelley (2) en 1936. L'absence de données récentes et précises pour $SrCl_2$ rend nécessaire l'obtention d'autres diagrammes binaires pour vérifier dans quelle mesure ces résultats sont reproductibles et compatibles avec des déterminations calorimétriques.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) *Handbook of Chemistry and Physics*, 44th édition, 1962-1963, p. 2408.
(2) Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, IV, Masson, 1952, p. 625 et 729.
(3) *N. B. S. Select Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Circular n° 500, 1952.
(4) Lander, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 892; *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5794.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de quelques propriétés (rotation magnétique, susceptibilité magnétique et réfraction) de la liaison (Se–C) dans les dialcoylséléniums symétriques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Mila** et **Jean-François Labarre**, transmise par M. Fernand Gallais.

La mesure de la rotation magnétique, de la susceptibilité et de la réfraction moléculaires de cinq dialcoylséléniums symétriques fournit les valeurs de ρ(Se–C), χ(Se–C) et R(Se–C) imputables à la liaison sélénium-carbone dans de telles molécules. Tous ces modules sont connus à la contribution d'une des deux paires électroniques libres de l'atome de sélénium près. Une estimation récente de cette contribution dans les domaines de l'effet Faraday et de la réfraction permet d'indiquer un ordre de grandeur pour les modules « *vrais* » de la liaison (Se–C).

L'étude magnéto-optique et magnétique des liaisons contractées par le phosphore (1) et le soufre (2) ayant permis d'apporter tout récemment une contribution à la connaissance de l' « état réel » de telles liaisons, nous nous sommes proposé de poursuivre les recherches ainsi entreprises en abordant la résolution de problèmes du même ordre dans le domaine des composés aliphatiques du sélénium.

Le premier stade d'une telle étude consiste en l'établissement des systématiques de modules de liaisons covalentes σ. Cette Note rassemble les résultats de l'étude de quelques propriétés physicochimiques de la liaison sélénium-carbone dans cinq dialcoylséléniums du type SeR_2 (R variant de CH_3 à C_5H_{11}).

Préparation et caractérisation. — Parmi les quelques méthodes de préparation proposées dans la littérature, nous avons retenu celle due à Bird et Challenger (3) : action de l'iodure d'alcoyle RI sur le mélange en proportions convenables de formaldéhyde-sulfoxylate de sodium (Rongalite), de soude et de sélénium. Cette méthode nous a permis de préparer les termes méthylique, éthylique et propylique avec un rendement sensiblement identique à celui indiqué par ces auteurs (50 à 80 %); nous l'avons étendue, pour la première fois à notre connaissance, à la synthèse des dibutyl-et diamylsélénium, le rendement devenant alors très faible ($\sim$10 %).

Tableau I.

	É (°C/mmHg).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	C % trouvé.	C % calculé.	H % trouvé.	H % calculé.
$Se(CH_3)_2$	58/755	1,4342	1,4883	22,15	22,03	5,70	5,55
$Se(C_2H_5)_2$	108/755	1,2350	1,4804	34,78	35,04	7,33	7,35
$Se(C_3H_7)_2$	41/5	1,1414	1,4770	44,49	43,63	8,50	8,54
$Se(C_4H_9)_2$	76/5	1,0887	1,4757	50,96	49,73	9,49	9,39
$Se(C_5H_{11})_2$	115/10	1,0513	1,4751	54,40	54,28	9,77	10,02

La pureté des échantillons obtenus a été confirmée par chromatographie en phase gazeuse (absence notamment du diséléniure correspondant,

R–Se–Se–R) tant sur colonne de P. E. G. 1500 que sur colonne de Porapak-Q et par l'analyse élémentaire du carbone et de l'hydrogène.

Le tableau I rassemble les résultats d'analyse et les constantes physiques essentielles des échantillons étudiés : ces dernières se sont avérées en bon accord avec celles relevées dans la littérature.

ROTATION MAGNÉTIQUE, SUSCEPTIBILITÉ ET RÉFRACTION. — Dans le tableau II nous avons rassemblé les valeurs de la rotation magnétique $[\rho]_M$ et de la susceptibilité χ_M moléculaires déterminées dans les conditions habituelles ([4]) ainsi que celles de la réfraction moléculaire R_M (Lorenz-Lorentz). Nous en avons rapproché les quelques données partielles qui figuraient dans la littérature antérieurement à ce travail et avec lesquelles, on le voit, l'accord est satisfaisant.

TABLEAU II.

SeR_2: R	CH_3.	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_5H_{11}.
$(\rho)_M$ (μrad)	525 530 ([5])	713 719 ([5])	859	998	1144
$10^6.\chi_M$ (u. é. m.)	—54,7	—77,7	—100,9	—122,5	—146,5
R_M (ml)	21,91	31,55 31,49 ([6])	40,87 40,68 ([7])	50,02	59,26

On vérifie immédiatement que pour les trois propriétés envisagées, les modules des groupements $(-CH_2)$ sont pratiquement constants et voisins des valeurs habituelles : 73 μrad, $-11{,}4.10^{-6}$ u. é. m. et 4,65 ml. Seul le diméthylsélénium échappe quelque peu à cette loi de progression arithmétique des modules moléculaires, mais cette observation n'est pas surprenante puisqu'elle a déjà pu être faite lors d'études antérieures d'autres dérivés alcoylés, en particulier de ceux du germanium ([8]) et du soufre ([2]).

Les valeurs obtenues pour les grandeurs moléculaires peuvent donc être utilisées pour le calcul des modules imputables à la liaison (Se—C).

Avec les principes décrits à plusieurs reprises [([2]), ([12])], nous représenterons la rotation magnétique de la liaison (Se—C) par le symbole $[\rho]$ (Se/6 C/4). Dans ces conditions, la rotation magnétique moléculaire d'un diacoylsélénium peut s'écrire

$$[\rho]_M(SeR_2) = 2[\rho](R) + 2[\rho](Se/6-C/4) + 4[\rho](e)_{Se},$$

$4[\rho](e)_{Se}$ représentant la rotation des deux paires électroniques demeurées libres sur l'atome de sélénium.

L'aimantation et la réfraction moléculaires peuvent naturellement être exprimées par des équations analogues.

Les contributions des restes R sont calculées à partir des modules antérieurement proposés :

$\left(\frac{C}{4}-H\right)$: $[\rho] = 27{,}25\,\mu$rad, $\chi = -4{,}25.10^{-6}$ u. é. m., $R = 1{,}676$ ml,

$\left(\frac{C}{4}-\frac{C}{4}\right)$: $[\rho] = 18{,}50\,\mu$rad ([9]) ; $\chi = -2{,}90.10^{-6}$ u. é. m. ([10]) $R = 1{,}296$ ml ([11]).

Dans ces conditions, on obtient pour les modules de la liaison (Se—C) les valeurs indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III.

SeR_2 : R	CH_3.	C_2H_5.	C_3H_7.	C_4H_9.	C_5H_{11}.
(ρ) (Se/6-C/4) + 2 (ρ) $(e)_{Se}$....	180,7	201,9	201,6	198,2	198,4
$10^6.[\chi$(Se/6-C/4) + $2\chi(e)_{Se}]$...	— 14,6	— 14,6	— 14,9	— 14,3	— 14,8
R(Se/6-C/4) + 2 R $(e)_{Se}$.....	5,92	6,10	6,11	6,04	6,01

L'examen de ce tableau montre que les modules ainsi déterminés sont bien constants dans la famille de composés étudiée; seul la dérivé méthylique fait, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre, un peu exception.

On peut en laissant celui-ci de côté, attribuer à la liaison (Se–C) les valeurs moyennes suivantes de rotation magnétique, d'aimantation et de réfraction ($\lambda = 0{,}5780\,\mu$ et $t = 20^\circ$C) :

$$[\rho]\left(\frac{Se}{6}-\frac{C}{4}\right)+2[\rho]\,(e)_{Se}=200\,\mu\text{rad},$$

$$\chi\left(\frac{Se}{6}-\frac{C}{4}\right)+2\chi\,(e)_{Se}=-14{,}6.10^{-6}\,\text{u. é. m.},$$

$$R\left(\frac{Se}{6}-\frac{C}{4}\right)+2R\,(e)_{Se}=6{,}07\,\text{ml}.$$

Remarques. — 1° La valeur de $[\rho]$ (Se–C) que nous proposons ici s'écarte très légèrement de celle (204 μrad) que nous avions estimée provisoirement ([12]) à la vue des premières mesures effectuées.

2° La valeur obtenue pour R (Se–C) s'identifie à celle déduite par Gillis ([13]) des réfractions moléculaires données par Krause et von Grosse ([6]) et par Pascal ([7]) pour les termes éthylique et propylique.

Un progrès intéressant consiste à utiliser les modules indiqués ci-dessus pour estimer l'ordre de grandeur des modules « vrais » de la liaison (Se–C), tout au moins dans les domaines de l'effet Faraday et de la réfraction : nous avons proposé en effet tout récemment des valeurs numériques pour les contributions des paires électroniques libres et en particulier pour les grandeurs

$$2[\rho]\,(e)_{Se}\sim 103\,\mu\text{rad}\quad ([12])\qquad \text{et}\qquad 2R\,(e)_{Se}\sim 3.10\,\text{ml}\quad ([14]).$$

On voit que, dans ces conditions

$$[\rho]\,(Se/6—C/4)\sim 200-103\sim 97\,\mu\text{rad}$$

et

$$R\,(Se/6—C/4)\sim 6{,}07-3.10\sim 2{,}97\,\text{ml}.$$

(*) Séance du 7 décembre 1966.

([1]) M. C. LABARRE, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1966.

([2]) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1935.

([3]) M. L. BIRD et F. CHALLENGER, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 570.

([4]) J.-F. LABARRE, *Ann. Chim.*, (13), 8, 1963, p. 45.

(5) R. DE MALLEMANN et F. SUHNER, *Tables de Constantes et Données numériques; 3. Effet Faraday et Effet Kerr.*, Hermann, Paris, 1951.

(6) E. KRAUSE et A. VON GROSSE, *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*, Edwards Brothers, *Ann. Arbor*, 1943, p. 668.

(7) P. PASCAL, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1904.

(8) D. VOIGT et P. MAZEROLLES, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2144.

(9) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(10) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.

(11) A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY et J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.

(12) F. GALLAIS, J.-F. LABARRE et P. DE LOTH, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(13) R. G. GILLIS, Austral. Defence Lab., Note technique n° 51, 1959.

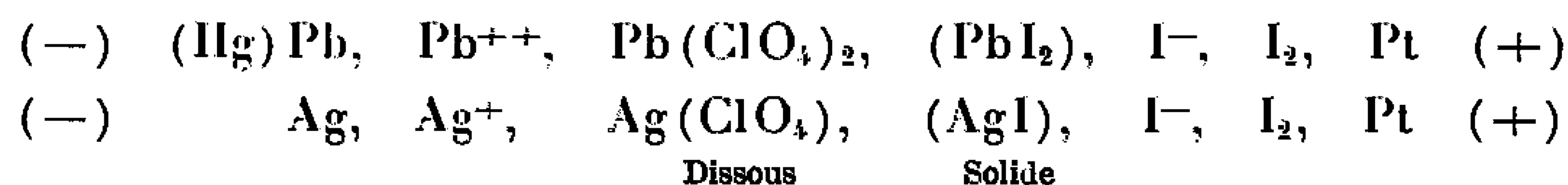
(14) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1202.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des* 36-*Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Piles expérimentales constituées par un métal (plomb ou argent) et un non-métal (iode). Produit de solubilité des iodures de plomb et d'argent.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Soulier** et **Jean Gauthier**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié une pile argent-iode et on l'a comparée à une pile plomb-iode étudiée par d'autres auteurs. La force électromotrice, indépendante de la concentration de l'électrolyte, est en relation directe avec le produit de solubilité de l'iodure du métal employé, et peut servir à le mesurer. La polarisation de ces piles, par mise en court-circuit ou par charge, est importante, mais la dépolarisation spontanée est très rapide.

Une discussion des conditions de possibilité de fonctionnement de piles (métal/non-métal) [1] a montré qu'un petit nombre seulement de celles-ci peut être réalisé. La pile au plomb et à l'iode [[2], [3]], déjà étudiée par W. C. Vosburgh et V. H. Diebeler, est reprise ici pour comparaison. La pile à l'argent et à l'iode a été étudiée en détail. Les chaînes de conducteurs sont respectivement :



$$(-)\quad (Hg)Pb,\quad Pb^{++},\quad Pb(ClO_4)_2,\quad (PbI_2),\quad I^-,\quad I_2,\quad Pt\quad (+)$$

$$(-)\quad Ag,\quad Ag^+,\quad \underset{\text{Dissous}}{Ag(ClO_4)},\quad \underset{\text{Solide}}{(AgI)},\quad I^-,\quad I_2,\quad Pt\quad (+)$$

Vosburgh et Diebeler [3] font remarquer que la force électromotrice de leur pile est *constante*, quelle que soit la concentration de la solution de perchlorate de plomb utilisée. Elle est encore la même avec une solution *saturée* de chlorure ou une solution *saturée* de nitrate de plomb (0,893 V). Nous avons également constaté que la force électromotrice de notre pile à l'argent (0,663 V) était *indépendante* de la concentration de la solution de perchlorate d'argent.

Pour chaque électrode, le potentiel peut être mis sous la forme

$$e_c = e_c^0 + \frac{RT}{F}\frac{1}{n_c}\,\mathrm{Log}\,a_c \quad \text{(à la cathode)},$$

$$e_a = e_a^0 + \frac{RT}{F}\frac{1}{n_a}\,\mathrm{Log}\,a_a \quad \text{(à l'anode)},$$

e_c^0, e_a^0 étant les *potentiels normaux* de ces électrodes réversibles à cations et à anions, respectivement; a_c, a_a les activités des cations et des anions et n_c, n_a leurs valences.

La force électromotrice d'une pile constituée par *deux électrodes réversibles* avec un électrolyte sera

$$\begin{aligned} e &= e_a - e_c \\ &= (e_a^0 - e_c^0) - \left(\frac{RT}{F}\right)\left(\frac{1}{n_a}\,\mathrm{Log}\,a_a + \frac{1}{n_c}\,\mathrm{Log}\,a_c\right). \end{aligned}$$

Or, on se trouve en présence d'une pile *sans jonction liquide*, comportant *un seul* électrolyte. On peut donc rassembler les termes sous la forme

$$e = (e_a^0 - e_c^0) - \frac{RT}{F} \operatorname{Log}\left(a_a^{\frac{1}{n_a}} a_c^{\frac{1}{n_c}} \right).$$

On en tire les conséquences suivantes :

1° S'il ne se forme pas d'ions complexes, et si, par conséquent, le produit $(a_a^{n_c} a_c^{n_a})$ des activités des ions (élevées à des puissances convenables) est *constant*, égal en première approximation au *produit de solubilité* du sel (insoluble ou peu soluble) utilisé, ou à une puissance simple de celui-ci, le produit $(a_a^{1/n_a} a_c^{1/n_c})$ est aussi constant, et *réciproquement.* Si ce dernier produit est constant, la force électromotrice de la pile est indépendante des *activités individuelles* des ions participant à son fonctionnement. *Réciproquement*, si la force électromotrice est *constante*, les « produits » des activités écrits ci-dessus sont *constants.*

2° Il doit alors être possible de remplacer l'électrolyte contenant le *cation* utilisé dans la pile (Ag^+ ou Pb^{++}) par un électrolyte contenant l'*anion*, ici I^-, sous forme d'une solution d'iodure. La force électromotrice de la nouvelle pile doit encore être *constante*, quelle que soit la concentration de l'électrolyte, et elle doit être *la même* qu'avec une solution de perchlorate du métal du pôle négatif.

3° On peut, inversement, si la force électromotrice mesurée est *constante*, calculer le produit de solubilité du sel peu soluble utilisé.

Les résultats expérimentaux de Vosburgh et Diebeler [3] et les nôtres peuvent se résumer comme suit :

	e_a ou e_c (V).	P_s.	*e* calc. (V).	*e* mes. (V) avec $Pb(ClO_4)_2$.	*e* mes. (V) avec KI.
I_2, I^-......	+0,5355	PbI_2 [4]	0,8848	0,893 (Pile A)	0,899 (Pile B)
Pb, Pb^{++}...	—0,126	$1,8.10^{-8}$			
I_2, I^-......	+0,5355	AgI [5]	0,6702	0,6628 (Pile A)	0,6630 (Pile B)
Ag, Ag^+....	+0,7991	$1,5.10^{-16}$			

(Pour des raisons de commodité, les piles ont été désignées par les lettres A et B, comme indiqué ci-dessus.)

On a constaté :

1° Non seulement que notre pile A (avec perchlorate d'argent) avait une force électromotrice indépendante de la concentration de l'électrolyte, mais que des piles (dites B), avec *les mêmes métaux* comme pôles, et *les mêmes iodures insolubles*, mais avec des solutions d'iodure de potassium comme électrolyte, avaient les *mêmes* forces électromotrices que les piles aux perchlorates de métaux lourds, *indépendantes* de la concentration de la solution d'iodure.

2° Que le pôle positif était *toujours* le fil de platine de l'électrode à iode, malgré les valeurs numériques (+ 0,535 et + 0,799 V) pour les deux électrodes de la pile à l'argent et à l'iode. C'est la valeur *très faible*

du produit de solubilité de l'iodure d'argent qui le protège d'une *dismutation*.

Les produits d'activité (ou de solubilité, ce qui revient pratiquement au même), déduits des mesures de forces électromotrices, sont

$$\left.\begin{array}{l} P_s(PbI_2) = 10^{-8,0415} = 9,09.10^{-9} \\ P_s(AgI\ ) = 10^{-15,672} = 2,13.10^{-16} \end{array}\right\} \text{ à } 25^{\circ}\text{C}.$$

On remarquera que ces valeurs sont obtenues à partir d'une pile *sans jonction liquide* (la valeur pour la pile à l'argent et à l'iode est une moyenne de valeurs très proches les unes des autres), ce qui a une grande importance en ce qui concerne la valeur du produit de solubilité de l'iodure d'argent. En effet, une différence de potentiel de jonction liquide, d'une valeur habituellement supérieure ou égale à 6 mV, soit 0,1 RT/2,303 F, à environ 25°C, conduirait à multiplier ou à diviser (suivant le cas) le produit de solubilité par un facteur $10^{0,1} = 1,25$, soit un écart de 25 %. Nous pensons donc que les valeurs données ici sont plus proches de la réalité que celles obtenues dans des piles avec jonction liquide.

Une étude plus complète de cette pile a montré en outre qu'elle *se polarise rapidement et fortement*. En particulier, la force électromotrice de la pile à l'argent et à l'iode passe de 0,663 à 0,253 V, soit une chute de 0,410 V, *en quelques minutes*, par mise en court-circuit. La résistance interne est de l'ordre de 50 000 Ω. Le courant maximal de court-circuit est de l'ordre de 13 μA. Il tombe très vite à 5 μA. Par charge au moyen d'une pile Leclanché (1,5 V; résistance interne de l'ordre de 10 Ω), la polarisation est également considérable et rapide. On constate dans les deux cas qu'elle affecte aussi bien l'une que l'autre électrode.

La dépolarisation spontanée est, elle aussi, *très rapide*, la force électromotrice reprenant sa valeur initiale en quelques minutes après cessation de la mise en court-circuit ou de la charge.

La pile à l'argent et à l'iode (comme la pile au plomb et à l'iode) a un très faible coefficient de température, de l'ordre de 10^{-5} V par degré.

L'indifférence de la force électromotrice vis-à-vis de la concentration de la solution d'électrolyte employé (et même vis-à-vis de sa nature : perchlorate de métal lourd ou iodure de potassium), la dépolarisation rapide après une fausse manœuvre éventuelle, le faible coefficient de température, peuvent permettre l'emploi de ces piles comme *piles étalons*.

D'autres piles de ce genre sont à l'étude.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1412.
(2) Gerke, *J. Amer. chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2012.
(3) W. C. Vosburgh et V. H. Diebeler, *J. Amer. chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2522.
(4) *International Critical Tables*, 7, 1930, p. 356.
(5) Hill, *J. Amer. chem. Soc.*, 30, 1908, p. 68; Kohlrausch et Dolezalek, *Z physik. Chem.*, 50, 1905, p. 356; Thiel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 24, 1900, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie*, 1er cycle-3,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918, *Villeurbanne, Rhône*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination potentiométrique et conductimétrique des dimensions des micelles d'halogénures d'ammonium quaternaire à longue chaîne.* Note (*) de MM. **Erlend Keh**, **Claude Gavach** et **Jean Guastalla**, transmise par M. Max-Jean Mousseron.

Des mesures potentiométriques effectuées sur des solutions aqueuses d'halogénures d'ammonium quaternaire à longue chaîne conduisent au degré de dissociation ionique α de leurs micelles et montrent que ce degré est constant. Des mesures conductimétriques conduisent à la mobilité U_{m+} de la micelle. L'application de la loi de Stokes permet de calculer approximativement le nombre d'agrégation p.

Une micelle résulte de l'agrégation d'un certain nombre p de longues chaînes, constituant en quelque sorte une gouttelette d'huile, chacune des chaînes étant terminée par un groupe chargé se présentant à la périphérie de l'agrégat lipidique. On admettra qu'un certain nombre de gegenions sont liés à la micelle dans sa zone superficielle et la neutralisent partiellement; les gegenions complémentaires nécessaires à l'électroneutralité — en nombre moyen égal à αp par micelle — sont supposés libres et répartis d'une façon statistiquement homogène dans l'espace intermicellaire. Ainsi, α apparaîtrait comme le degré de dissociation des micelles; la micelle se présenterait comme un « gros ion » dont la charge électrique serait de αp charges élémentaires; on la supposera sphérique et pratiquement monodisperse ([1]).

a. Mesures potentiométriques. — Ces mesures, effectuées vers 25°C à l'aide d'un millivoltmètre électronique, ont consisté à déterminer les f. é. m. de piles de concentration opposant une solution de référence du corps à étudier, de concentration c^0_{RX} inférieure à la concentration critique micellaire (CCM), à une série de solutions du même corps à des concentrations variables c_{RX} inférieures et supérieures à la CCM.

Les deux solutions, où plongeaient des électrodes Ag-AgBr (ou Ag-AgCl), étaient reliées entre elles par une jonction liquide à NO_3NH_4.

Si l'on porte les f. é. m. mesurées E en fonction des logarithmes des rapports de concentrations c_{RX}/c^0_{RX} des solutions, on obtient une droite pour $c_{RX} <$ CCM, une courbe concave vers le haut pour $c_{RX} <$ CCM; la CCM est marquée par une cassure très nette (*fig.* 1). Ces résultats permettent, par application de la relation de Nernst, de déterminer les activités a_{X^-} en ions halogénures X^- rapportées à l'activité $a^0_{X^-}$ de cet ion dans la solution de référence. Suivant les cas, ces activités peuvent être confondues avec les concentrations c_{X^-} en anions libres, ou ramenées à ces concentrations grâce à une correction approximative.

Si l'on porte les valeurs de c_{X^-} en fonction des concentrations c_{RX} en soluté, on obtient deux droites concourantes en un point d'abscisse $c_{RX} =$ CCM (*fig.* 2).

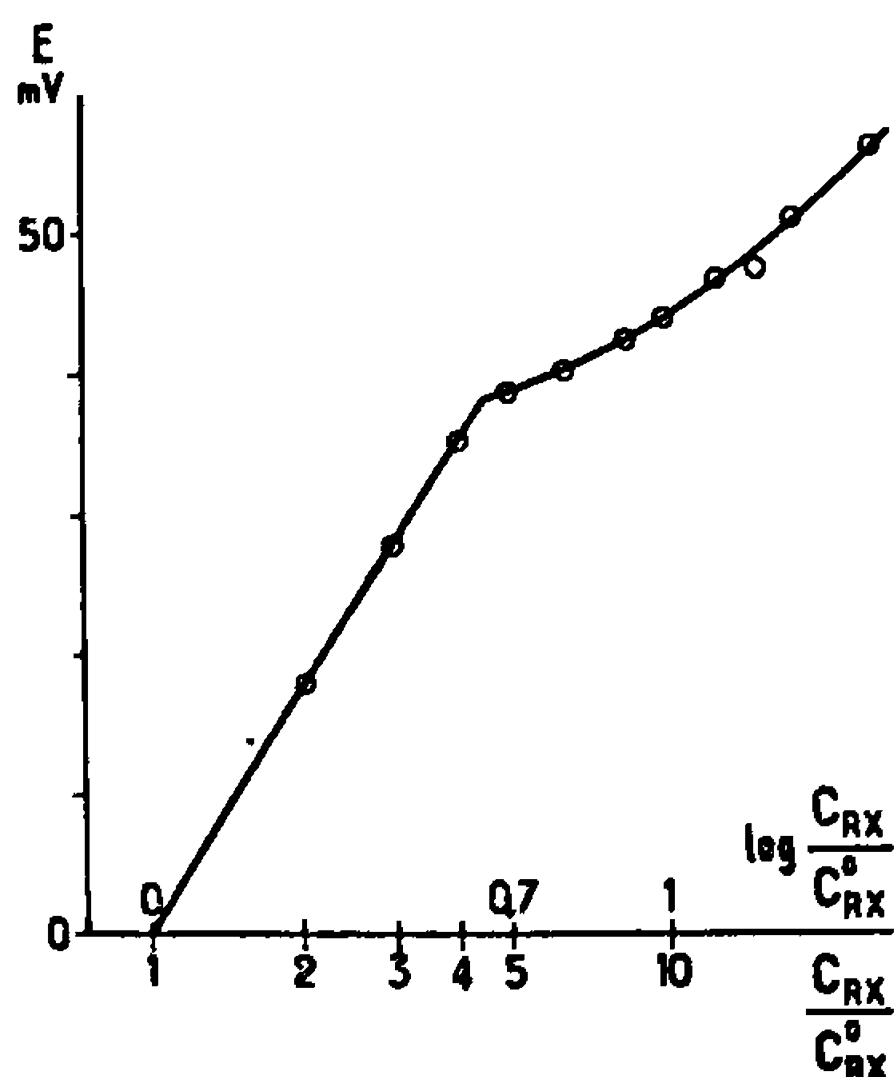


Fig. 1.

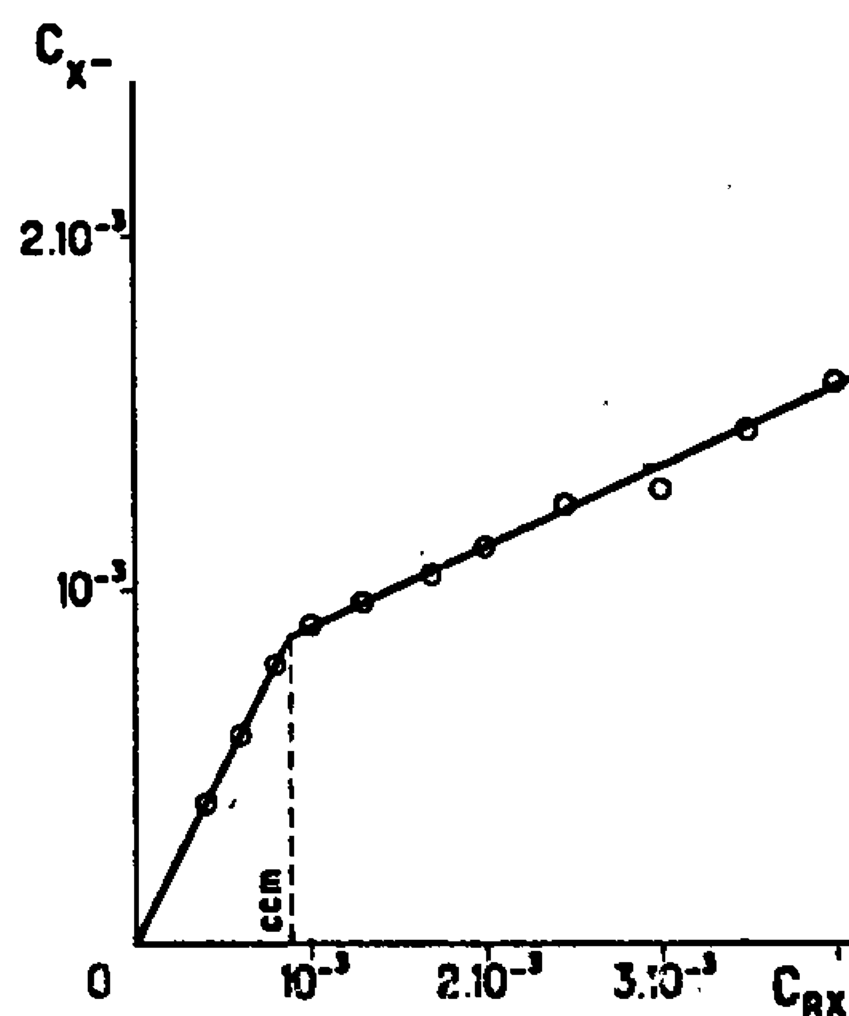


Fig. 2.

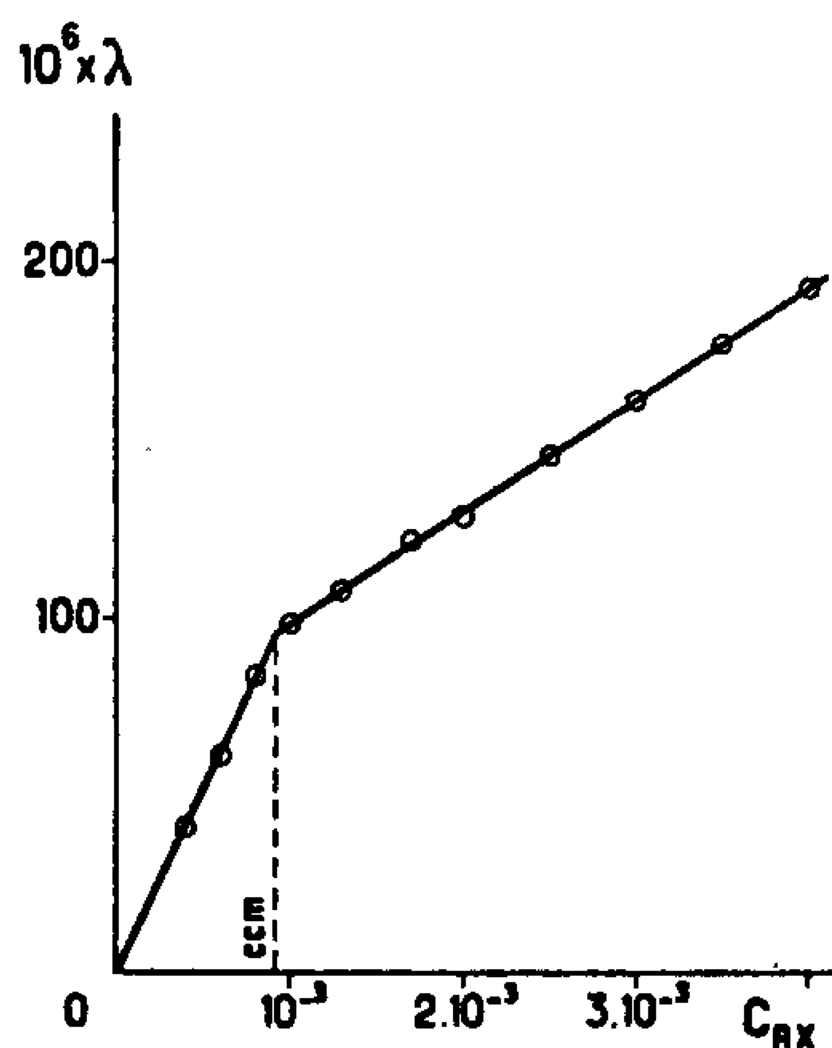


Fig. 3.

Courbes relatives au bromure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium.

Rappelons que les halogénures d'ammonium quaternaire sont des électrolytes forts en solution aqueuse. La concentration c_{X^-} en anions libres X^- est pratiquement égale à la concentration c_{RX} en soluté jusqu'à la CCM; au-delà de la CCM, c_{X^-} croît linéairement avec c_{RX}, et s'exprime, d'après les hypothèses ci-dessus, par la relation

$$c_{X-\text{libres}} = \text{CCM} + \alpha\,(c_{RX} - \text{CCM}).$$

Le fait que la courbe de la figure 2 se compose de deux droites montre que *le degré de dissociation α est constant.*

b. Mesures conductimétriques. — Les conductivités spécifiques des solutions ont été mesurées à 25°C, à la fréquence de 5 000 Hz, à l'aide

d'un conductimètre Tacussel. Si l'on porte les conductivités spécifiques λ en fonction des concentrations c_{RX} en soluté, on obtient deux droites concourantes en un point d'abscisse $c_{RX} = \text{CCM}$ (*fig.* 3), résultat déjà connu pour divers électrolytes forts « colloïdaux ».

Soient respectivement U_{R^+}, V_{X^-}, U_{m^+}, les mobilités réelles du cation libre monovalent R^+, de l'anion monovalent X^-, et de la micelle, gros ion positif porteur de $p\alpha$ charges élémentaires. Sachant que l'activité du cation à longue chaîne libre reste constante au-delà de la CCM [5], nous pouvons, avec une bonne approximation, relier comme suit à ces mobilités la conductivité spécifique λ d'une solution de concentration supérieure à la CCM :

$$\frac{10^3\lambda}{\mathbf{F}} = (U_{R^+} + V_{X^-})\,\text{CCM} + (U_{m^+} + V_{X^-})\,\alpha[c_{RX} - \text{CCM}] \quad (^6),$$

d'où

$$U_{M^+} = \frac{10^3}{\alpha \mathbf{F}} \frac{d\lambda}{dc_{RX}} - V_{X^-}.$$

Introduisons la valeur de α déterminée plus haut, et une valeur approximative convenable de V_{X^-} : la pente de la deuxième droite de la figure 3 ($c_{RX} > \text{CCM}$) nous permet de calculer U_{m^+}.

Tentons maintenant d'appliquer la loi de Stokes à la micelle de rayon inconnu r :

$$r = p\alpha \frac{e}{300} 6\pi\eta\, U_{m^+} \qquad (e,\ \text{charge élémentaire en u.e.s. C. G. S.}).$$

Une autre relation entre r et p nous est nécessaire pour calculer leurs valeurs. En négligeant l'épaisseur sans doute relativement faible de la couche constituée par l'eau de solvatation et les gegenions liés, on assimilera le rayon de Stokes à celui d'une sphère d'huile constituée par les chaînes des cations :

$$\frac{4\pi r^3}{3} = \frac{p M_+}{\mathcal{N}\rho}$$

(M_+, masse de l'ion-gramme du cation; on prendra $\rho = 0{,}9\ \text{g/cm}^3$); d'où

$$r^2 = \frac{1350\, M_+ \eta\, U_{m^+}}{\mathcal{N}\rho\alpha e}.$$

Résultats numériques.

	α.	r.	p.
Bromure de tétradécyl-triméthyl-ammonium (présent travail)	0,21	18 A	50
Bromure de tétradécyl-triméthyl-ammonium d'après [4]	–	–	75
Bromure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium (présent travail)	0,22	22 A	80
Chlorure d'hexadécyl-triméthyl-ammonium d'après [1]	–	21,7 A	84

Dans l'état de la présente étude, nous ne prétendons pas apporter encore une méthode précise pour déterminer les caractéristiques des micelles; nous nous proposons seulement de chercher dans l'ordre de grandeur vraisemblable des résultats obtenus une présomption en faveur des hypothèses de départ.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) F. Reiss-Husson et V. Luzzati, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3504.

(2) H. A. Zutrauen, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 54.

(3) Cl. Gavach, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(4) K. Shinoda in *Colloidal Surfactants*, p. 20 (Academic Press, New-York and London, 1963).

(5) Fait prévisible à partir de la constance de la tension superficielle des solutions au-delà de la CCM (2), et confirmé par des mesures potentiométriques directes de Cl. Gavach (3).

(6) La part de conductivité due aux micelles est

$$U_{m+}.\mathbf{F}\alpha.10^{-3}\frac{p[c_{RX}-\text{CCM}]}{p}=U_{m+}.\mathbf{F}\alpha[c_{RX}-\text{CCM}].10^{-3};$$

p s'élimine.

(*Département de Physicochimie colloïdale du C. N. R. S., route de Mende*, B. P. nº 1018, *Montpellier, Hérault*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Structure antiphase de l'alliage* Fe_3Al. Note (*) de MM. **Paul Morgand** et **Jean-Marie Gjurasevic**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par microscopie électronique en transmission nous avons analysé la structure antiphase de l'alliage Fe_3Al : cet alliage possède une structure antiphase thermique du type seconds voisins perturbés à laquelle se superpose après déformation des parois rectilignes d'antiphase de glissement du type premiers voisins perturbés.

Pour une composition voisine de la composition Fe_3Al, les alliages fer-aluminium possèdent, selon la température, un ordre DO_3 et un ordre B_2 [1]. La figure 1 représente la structure DO_3. En fait, il existe trois autres manières de disposer les atomes de fer et d'aluminium, à l'intérieur du motif réticulaire tout en respectant la structure DO_3. Il y a donc, en tout. quatre domaines antiphases possibles qui sont représentés sur la figure 2.

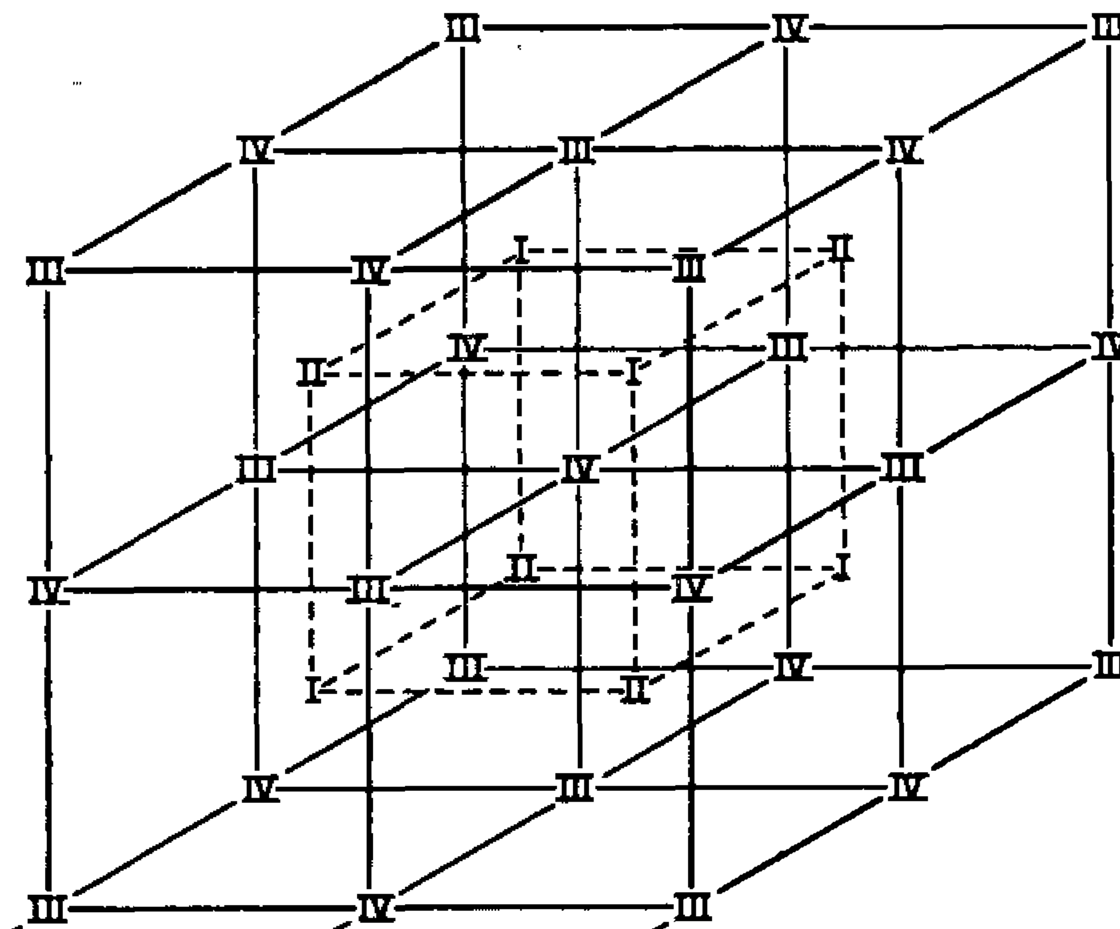


Fig. 1.
Structure de l'alliage ordonné Fe_3Al.
Site I : Al.
Sites II; III; IV : Fe.

Nous avons également porté sur ce schéma les vecteurs de translation $\vec{p}$ qui permettent de passer d'un domaine antiphase à l'autre et qui définissent ainsi la paroi d'antiphase entre ces deux domaines. Les vecteurs $\vec{p}$ sont des vecteurs de translation du réseau cubique centré désordonné, mais ne sont plus des vecteurs de translation du réseau ordonné DO_3 (la maille de référence choisie pour indicer $\vec{p}$ est la maille cubique centrée désordonnée). On voit qu'il existe deux types possibles de paroi d'antiphase. L'un correspond à $\vec{p} = \pm 1/2 \langle 111 \rangle$, l'autre à $\vec{p} = \langle 100 \rangle$.

Considérons maintenant le diagramme de diffraction électronique d'échantillons présentant un ordre DO_3. Trois types de taches peuvent

être distingués (ces taches sont indicées par rapport à la maille cubique centrée désordonnée) :

— les taches fondamentales dénommées F et correspondant à un vecteur du réseau réciproque $\vec{g} = \langle hkl \rangle$, avec $h + k + l$ pair;

— les taches de surstructure de 1re espèce dénommées S I et correspondant à un vecteur du réseau réciproque $\vec{g} = \langle hkl \rangle$, avec $h + k + l$ impair;

— les taches de surstructure de 2e espèce dénommées S II et correspondant à un vecteur du réseau réciproque $\vec{g} = 1/2 \langle hkl \rangle$, avec h, k, l tous impairs.

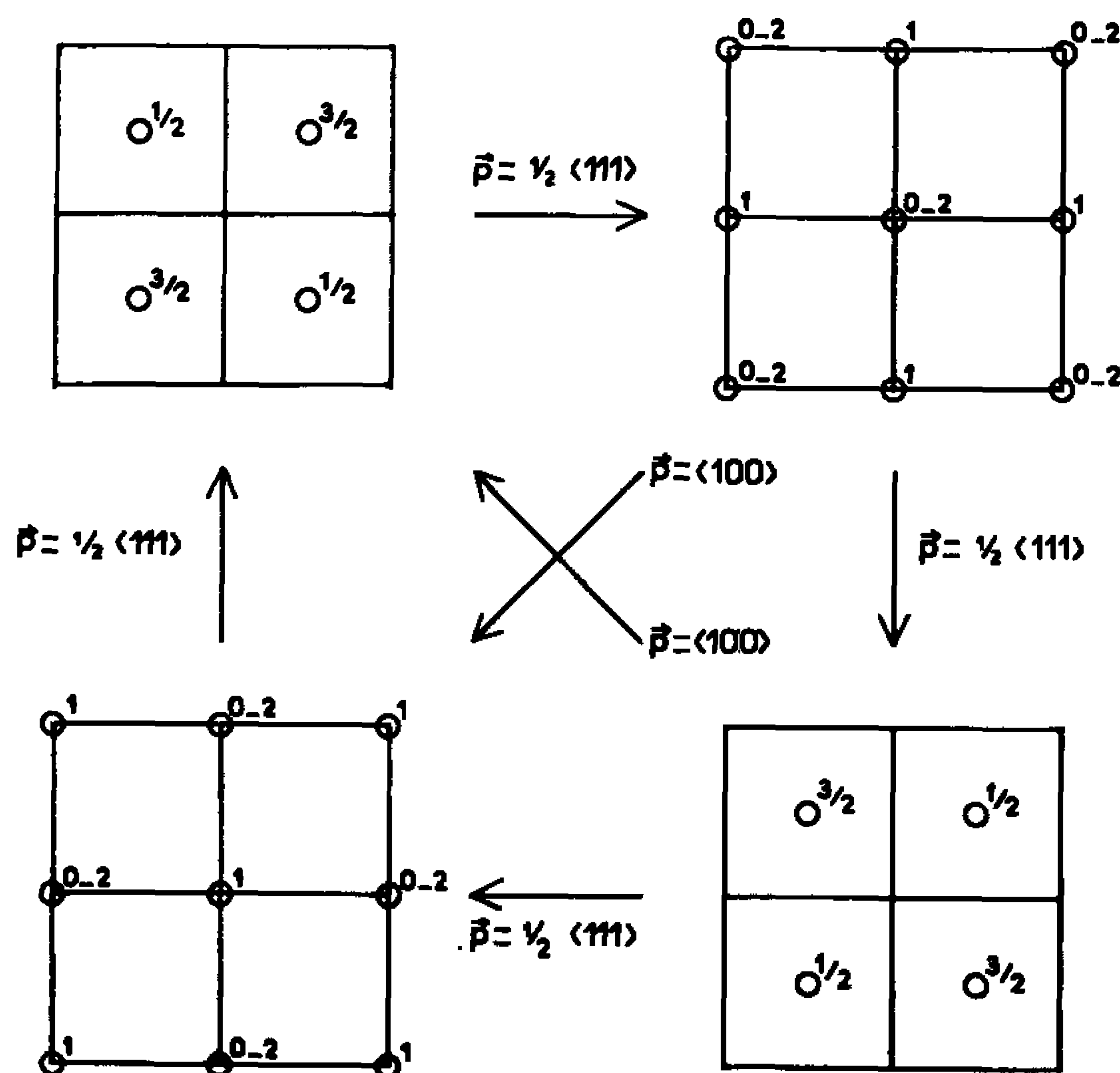


Fig. 2.

Domaines antiphases dans Fe_3Al et translations $\vec{p}$ faisant passer de l'un à l'autre. Pour la simplicité du schéma, la structure est représentée vue de dessus et seuls les atomes d'aluminium sont figurés avec leur cote. La maille de référence est la maille cubique centrée de l'alliage désordonné.

Au microscope électronique, les parois d'antiphase ne peuvent être vues que si l'angle de déphasage $\alpha = 2\pi \vec{g}.\vec{p}$ diffère d'un multiple entier de 2π. Trois cas peuvent donc se présenter suivant que la tache en position de Bragg est du type F, S I ou S II :

— F est en position de Bragg : quel que soit $\vec{p}$, α est un multiple entier de 2π; toutes les parois d'antiphase sont invisibles;

— S I est en position de Bragg : seules les antiphases $\vec{p} = \pm 1/2 \langle 111 \rangle$ peuvent être vues;

— S II est en position de Bragg : toutes les parois d'antiphase, quel que soit $\vec{p}$, sont visibles.

Si l'on amène successivement S I et S II en position de Bragg, on peut analyser la structure antiphase de l'alliage Fe_3Al. Cette méthode a déjà été décrite et mise en œuvre par Marcinkowski [2].

Nous avons examiné au microscope électronique un alliage contenant 24,8 atome % d'aluminium. Cet alliage a été élaboré par fusion sous vide au service de Recherches Métallurgiques Physique et Chimique du C. E. A. [3]. Après laminage nos échantillons étaient recuits 2 h à 750°C puis refroidis jusqu'à la température ambiante à 30°h. Certains ont été légèrement déformés par traction avant amincissement.

Un échantillon non déformé et observé sous une orientation favorable présente une structure antiphase thermique. La micrographie 1 montre une telle structure dans laquelle les parois d'antiphase thermique sans orientation cristallographique définie délimitent des domaines antiphases.

Dans un échantillon légèrement déformé par traction on voit apparaître des parois d'antiphase de glissement rectilignes. La micrographie 2 relative à un échantillon allongé de 0,5 % à l'ambiante montre de telles parois d'antiphase de glissement qui se superposent à la structure antiphase thermique.

La micrographie 3 a été prise en fond noir sur (1/2) (1/2) (1/2) (S II) : toutes les parois d'antiphase sont révélées. La micrographie 4 a été prise en fond noir sur 111 (S I) : seules les parois d'antiphase de glissement qui correspondent à une translation $\pm 1/2 \langle 111 \rangle$ sont visibles.

Ce résultat est tout à fait général : toutes les parois d'antiphases thermiques que nous avons décelées sont du type $\vec{p} = \langle 100 \rangle$. La grande majorité des parois d'antiphase de glissement sont du type $\pm 1/2 \langle 111 \rangle$. Cependant quelques rares antiphases de glissement $\langle 100 \rangle$ ont été vues.

Les parois d'antiphase de glissement du type $\vec{p} = \pm \langle 111 \rangle$ ne peuvent être engendrées que par des dislocations de vecteur de Burgers $\pm 1/2 \langle 111 \rangle$ non associées en superdislocations et se déplaçant chacune sur son propre plan de glissement. Les rares parois d'antiphase de glissement $\langle 100 \rangle$ peuvent provenir, soit de deux dislocations simples de vecteur de

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Micrographie 1. — Fer; 24,8 atome % aluminium; Structure antiphase thermique dans un échantillon non déformé. (G × 62 000.)

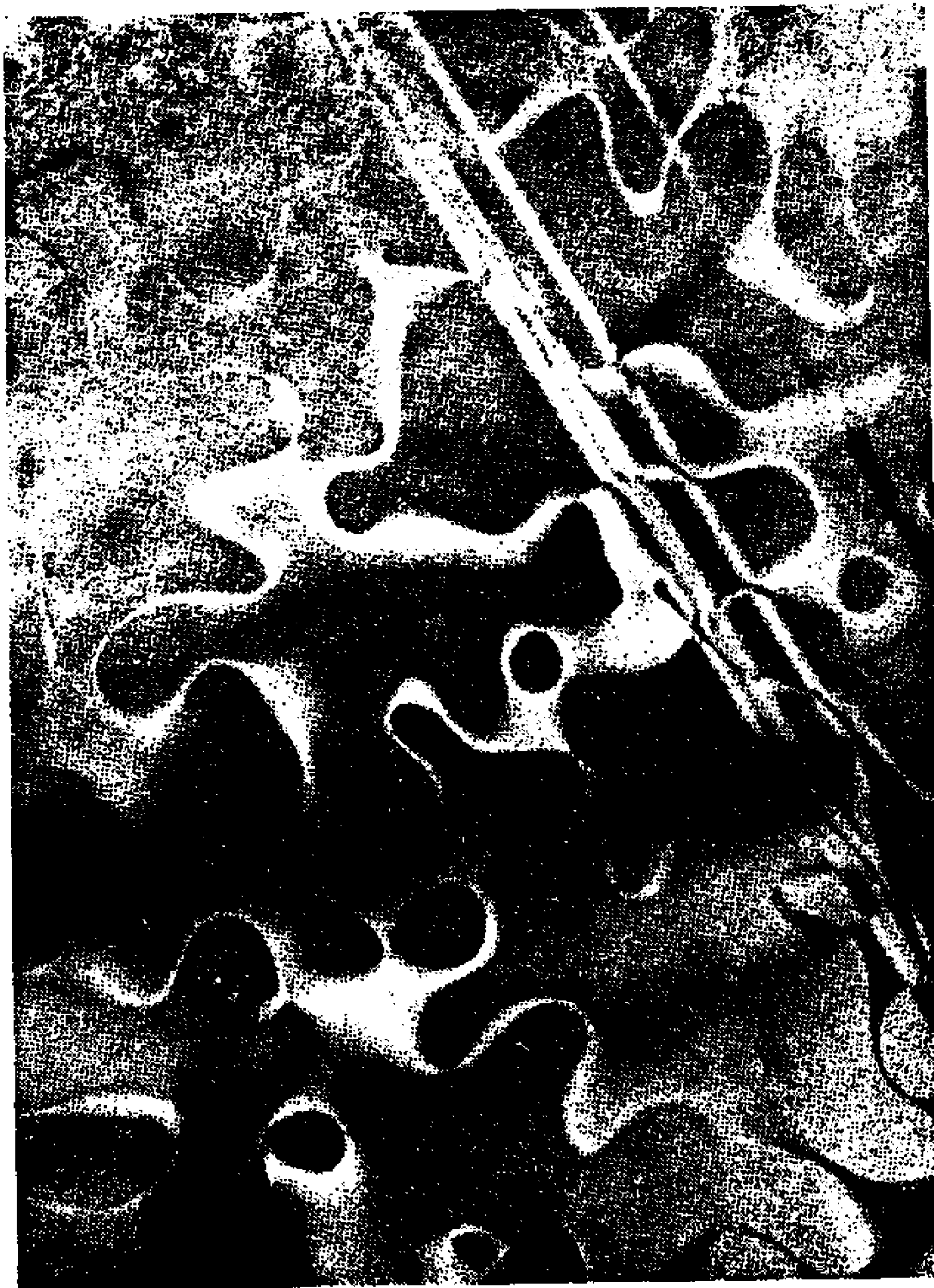
Micrographie 2. — Échantillon déformé de 1 % par traction. Parois d'antiphase thermiques et parois d'antiphase de glissement. (G × 18 000.)

Micrographie 3. — Échantillon déformé de 0,7 % par traction. Fond noir sur (1/2) (1/2) (1/2). Toutes les parois d'antiphase apparaissent. (G × 28 000.)

Micrographie 4. — Même plage que celle de la micrographie 3. Fond noir sur 111. Seules les antiphases de glissement apparaissent. (G × 28 000.)



1



2



3



4

Burgers $\pm 1/2 \langle 111 \rangle$ se déplaçant successivement sur un même plan de glissement, soit d'une dislocation $\langle 100 \rangle$ comme il en a été décelé dans le fer [4].

On remarquera que les intersections antiphase de glissement-antiphase thermique et antiphase de glissement-antiphase de glissement sont marquées par une ligne de contraste singulier. Ce phénomène est bien visible sur les micrographies 2 et 3. Considérons, en effet, deux parois d'antiphase correspondant à des translations $\vec{p}_1$ et $\vec{p}_2$. A leur intersection, il y a création d'une ligne d'antiphase définie par la translation $\vec{p}_3 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$. Quel que soit le cas envisagé, $\vec{p}_1$ diffère de $\vec{p}_2$ et de $\vec{p}_3$, ce qui explique le contraste particulier situé tout au long de l'intersection.

Nous avons vu que les parois d'antiphase thermiques étaient exclusivement du type $\langle 100 \rangle$. Ce résultat diffère de celui de Marcinkowski qui a trouvé également des parois d'antiphase thermique du type $\pm 1/2 \langle 111 \rangle$ [2]. Nous pensons que les différences de traitements thermiques mis en œuvre dans les deux cas peuvent rendre compte de cette singularité.

En conclusion, nous avons décrit et analysé la structure antiphase qu'on observe dans un alliage Fe_3Al. Dans une prochaine Note, nous étudierons l'évolution de cette structure antiphase dans des alliages de plus en plus chargés en aluminium.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) A. J. Bradley et A. H. Jay, *Proc. Roy. Soc.*, A, 136, 1932, p. 210.

(2) M. J. Marcinkowski, *Electron Microscopy and Strengh of Crystal*, Interscience Publishers, 1963, p. 338.

(3) G. Cabane, P. Mouturat, P. Pepin, J. Petit, G. Sainfort et M. Salesse, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3360.

(4) D. Mc Lean, *Colloque international sur le Fer de très haute pureté*, Paris, septembre 1966.

(Département de Métallurgie, Laboratoires du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Isère.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du magnésium sur la restauration de l'aluminium irradié aux neutrons rapides à 78°K.* Note (*) de Mlle COLETTE FROIS et M. OMOURTAGUE DIMITROV, présentée par M. Georges Chaudron.

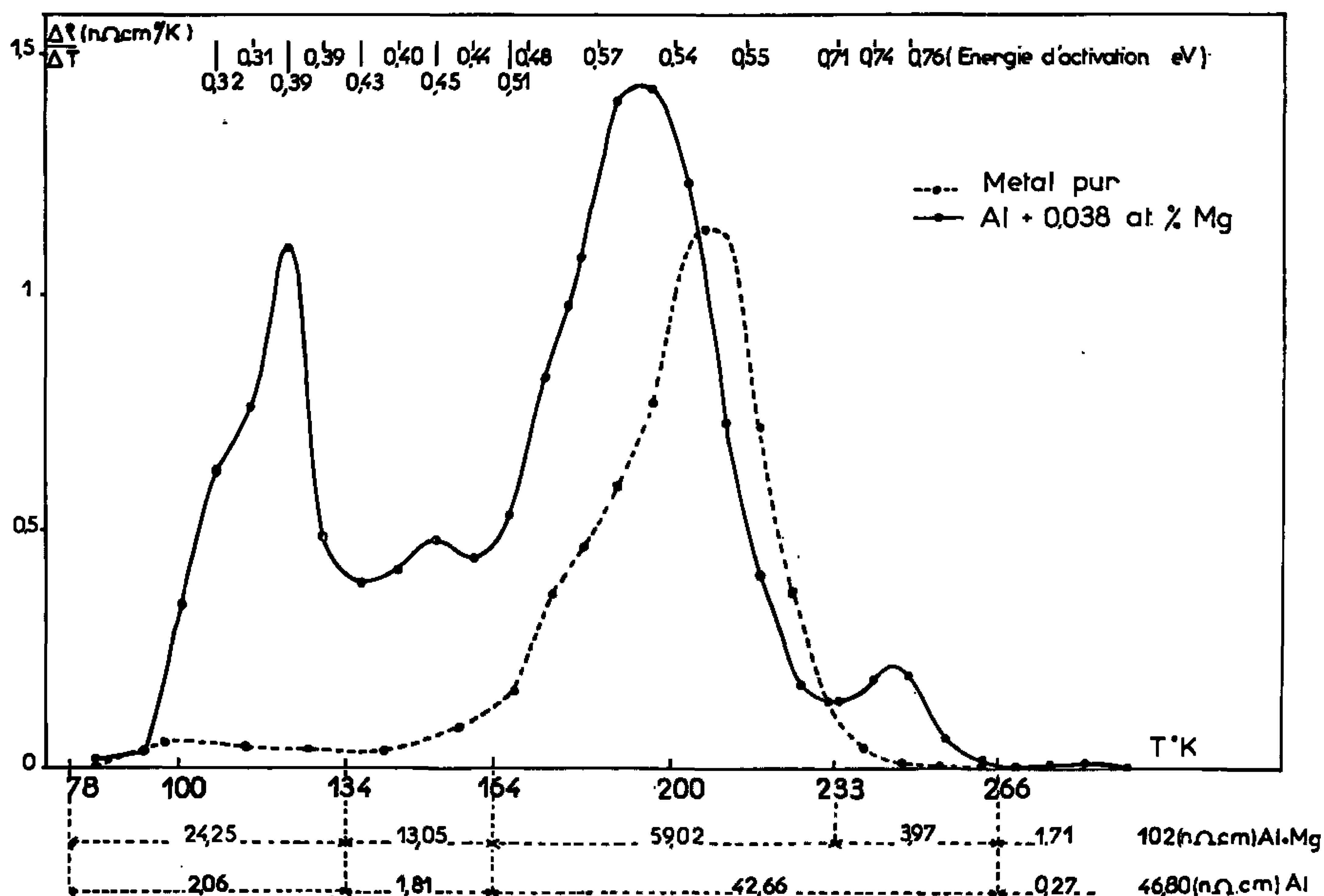
La présence de petites quantités de magnésium dans l'aluminium augmente l'excès de résistivité introduit par l'irradiation à 78°K. Cette addition entraîne l'apparition d'un important stade supplémentaire de restauration situé entre 90 et 164°K. Il correspond à des défauts s'éliminant après un petit nombre de sauts, avec une énergie d'activation de 0,40 ± 0,03 eV.

Dans de précédents travaux [(1), (2), (3)], nous avions suivi par mesure de résistivité électrique la restauration de l'aluminium irradié à 78°K dans un flux de neutrons rapides. Le métal avait été choisi aussi pur que possible afin d'éliminer une interaction éventuelle des impuretés avec les défauts créés par irradiation. Pour préciser cette interaction, nous avons entrepris une étude détaillée de la restauration d'échantillons d'aluminium contenant un seul élément d'addition en solution solide : le magnésium. Des expériences de trempe (4) et d'irradiation (5) ont en effet montré que cet élément exerce une influence sensible dans l'aluminium.

Le métal de base de l'alliage est un aluminium purifié par plusieurs passages de « zone fondue ». Sa concentration globale en impuretés résiduelles est de l'ordre de 5.10^{-6}. La quantité de magnésium introduite dans l'aluminium a été dosée par colorimétrie et par spectrométrie d'arc : elle est égale à 0,038 at. %. Les échantillons irradiés se présentent sous forme de fils polycristallins, de diamètre 0,6 mm, enroulés sur un support isolant. Il sont préalablement recuits 6 mn sous argon en tube scellé, dans un bain de sel à 480°C. Les diagrammes de rayons X ont montré que ce recuit est suffisant pour obtenir une recristallisation complète de l'alliage. L'évolution du matériau irradié, au cours des traitements thermiques, a été suivie en mesurant à 20,3°K la variation relative de résistance électrique de l'échantillon par rapport à un étalon placé à la même température.

Trois échantillons d'alliage et un d'aluminium très pur ont été irradiés à une dose de $5,5.10^{17}$ n/cm^2. La présence d'atomes de magnésium, à des teneurs faibles, produit une augmentation de résistivité plus grande dans l'alliage que dans le métal pur (tableau I). La restauration de l'alliage est comparée à celle de l'aluminium sur les courbes différentielles de recuits isochrones de la figure 1. L'addition de magnésium entraîne l'apparition au-dessous de 164°K d'un nouveau stade que nous appellerons II suivant la nomenclature utilisée par Van Bueren (6). Ce stade est représenté par deux pics centrés vers 122 et 150°K. Le premier, dont l'amplitude est la plus grande, ne présente pas une forme simple. L'étude détaillée des courbes de recuits isothermes confirme l'existence, pour ce sous-stade, d'au moins deux processus de disparition des défauts. Ceux-ci s'éliminent suivant une cinétique

d'ordre élevé. Le nombre n de sauts effectués par les défauts avant de s'annihiler, calculé à 122°K, est faible, de l'ordre de 3 ($\log n = 0,5 \pm 0,8$). Les différentes méthodes utilisées pour déterminer l'énergie d'activation (changement de pente, méthode de Meechan et Brinkman, comparaison de deux isothermes) donnent des valeurs moyennes de $0,32 \pm 0,02$ eV à 108°K, $0,40 \pm 0,03$ eV entre 118 et 133°K et $0,43 \pm 0,03$ eV dans l'intervalle 134-164°K.



Courbes de recuits isochrones successifs de 30 mn à des températures croissantes espacées de 7,5 en 7°,5.

Les valeurs reportées au-dessous de l'axe des abscisses représentent l'excès de résistivité s'éliminant au cours des différents stades.

Les valeurs de l'énergie d'activation reportées en haut du graphique sont celles déterminées par la méthode de changement de pente sur l'alliage de magnésium.

L'amplitude du stade III (164-233°K) est accrue par rapport au métal pur et le pic correspondant sur les courbes différentielles est déplacé de $14 \pm 2°$ vers les basses températures. Comme dans l'aluminium, l'annihilation des défauts s'effectue partiellement suivant une cinétique d'ordre 2 mais le pourcentage de restauration correspondant à cette loi de guérison est plus faible et ne représente que les derniers 35 % de l'évolution. A ce stade, on peut associer une énergie d'activation moyenne voisine de la valeur de $0,56 \pm 0,05$ eV obtenue pour le métal pur. Les courbes de la figure mettent également en évidence, vers 245°K, un

nouveau stade, auquel correspond une énergie d'activation de $0,74 \pm 0,07$ eV. Une cinétique d'ordre 1,2 convient pour 54 % de la fin de la restauration de ce stade.

En admettant que les atomes étrangers sont susceptibles de piéger à 78°K certains défauts ponctuels, deux modèles théoriques peuvent expliquer partiellement les résultats observés (tableau II). La première hypothèse (modèle 1) suppose l'existence de deux types d'interstitiels ([7]), la deuxième (modèle 2) attribue le stade III à la migration de défauts lacunaires ([8]). Pour expliquer l'amplitude accrue du stade III, il faut

TABLEAU I.

Nature du matériau irradié.	Résistivité à 20,3°K avant irradiation (nΩ.cm).	Excès total de résistivité produit par irradiation (nΩ.cm).
Aluminium pur	1,15	46,80
Aluminium +0,038 at. % de magnésium	49,80	102
	50,50	98,70
	50,15	99,05

TABLEAU II.

	Stades.		
	II.	III.	III'.
Modèle 1	Libération de crowdions piégés par les atomes de magnésium	Recombinaison d'interstitiels avec des lacunes immobiles	Libération des interstitiels piégés par les atomes d'impuretés ou migration de lacunes
» 2	Libération d'interstitiels piégés par les atomes de magnésium	Migration des défauts lacunaires qui se recombinent entre eux ou s'éliminent à des agrégats d'interstitiels formés au cours de l'irradiation à 78°K	Libération des défauts lacunaires piégés par les atomes de magnésium

considérer que les atomes de magnésium favorisent la germination des agrégats d'interstitiels (modèle 2) ou admettre que l'irradiation entraîne la création d'un plus grand nombre de défauts dans l'alliage (modèles 1 et 2). Ce dernier effet peut s'expliquer en supposant que les mécanismes proposés par Snead et Shearin ([9]) pour les alliages dilués, irradiés aux électrons, sont valables au cours de l'irradiation aux neutrons. Toutefois, les deux schémas envisagés sont insuffisants pour interpréter tous les phénomènes. En particulier le déplacement du stade III vers les basses températures paraît trop important pour être dû uniquement à l'augmentation du nombre de défauts qui guérissent dans ce domaine. Nous nous proposons

de compléter ces résultats en étudiant l'effet de la nature et de la concentration de l'élément d'addition sur les phénomènes observés.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5647.
(2) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6883.
(3) C. Frois et O. Dimitrov, *Mém. Se. Rev. Métal.*, 62, 1965, p. 697.
(4) T. Federighi, in *Lattice Defects in Quenched Metals*, Academic Press, New-York et Londres, 1965, p. 242.
(5) S. Ceresara, T. Federighi et F. Pieragostini, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 152.
(6) H. G. Van Bueren, *Imperfections in Crystals*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960, p. 300.
(7) G. Burger, H. Meissner et W. Schilling, *Phys. Stat. Sol.*, 4, 1964, p. 267.
(8) T. Federighi, S. Ceresara et F. Pieragostini, *Phil. Mag.*, 12, 1965, p. 1093
(9) C. L. Snead Jr et P. E. Shearin, *Phys. Rev.*, 140, n° 5 A, 1965, p. 1781.

(*Laboratoire du C.N.R.S.,*
15, *rue Georges Urbain, Vitry-sur-Seine.*)

MÉTALLURGIE. — *Conductivité électrique des lames de nickel-phosphore.* Note (*) de MM. **Jean Fléchon** et **Francis Machizaud**, présentée par M. Georges Chaudron.

La conductivité électrique et la structure des lames de nickel-phosphore progressivement stabilisées à des températures fixes révèlent la présence de deux états liés à la température de recuit : en dessous de 250°C, répartition désordonnée d'atomes de phosphore dans une matrice de nickel paracristalline, au-delà apparition des phosphures qui cristallisent progressivement ainsi que le nickel.

Les lames de nickel-phosphore étudiées sont obtenues par oxydoréduction en phase liquide sur lames de verre plan [1] et contiennent 2 à 15 % de phosphore suivant les conditions choisies :

9 à 10 % de phosphore : lames A;
6 à 7 % de phosphore : lames B;
4 à 5 % de phosphore : lames C pour une épaisseur moyenne de 0,1 μ.

Les films métalliques sont chauffés sous vide de 10^{-5} torr par paliers successifs de 50 à 500°C jusqu'à ce qu'ils n'évoluent plus sensiblement de manière isotherme. Leur évolution étant suivie par des mesures de conductivité électrique.

Nous pouvons rendre compte de la diminution des résistances accompagnant chaque transformation isotherme irréversible par une loi de la forme

$$(a)\qquad R = \frac{R_s t + R_i\,\alpha(\theta)}{t + \alpha(\theta)},$$

R_s est la valeur limite de R à temps infini;
R_i, résistance initiale;
$\alpha(\theta)$, lié à la cinétique de transformation; fonction de la température.

Ou bien pour obtenir une droite :

$$(b)\qquad y = y_0\left(\frac{t}{\alpha} + 1\right),$$

en posant

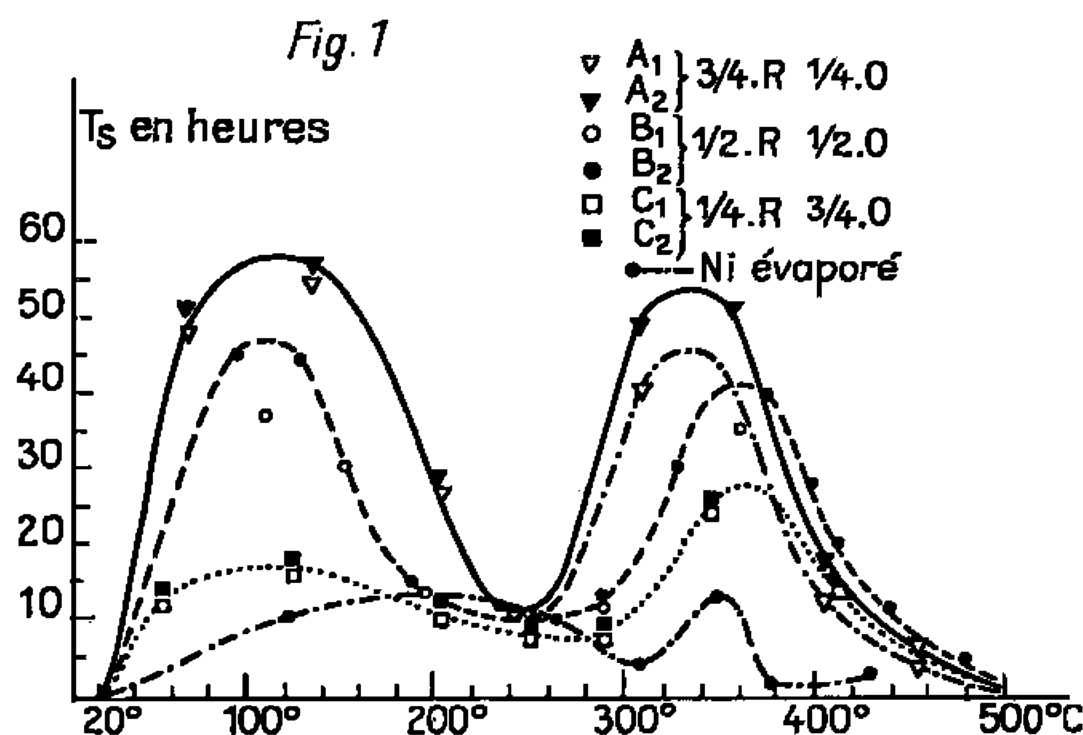
$$y = \frac{1}{\dfrac{R}{R_s} - 1} \qquad \text{et} \qquad y_0 = \frac{R}{\dfrac{R_i}{R_s} - 1}.$$

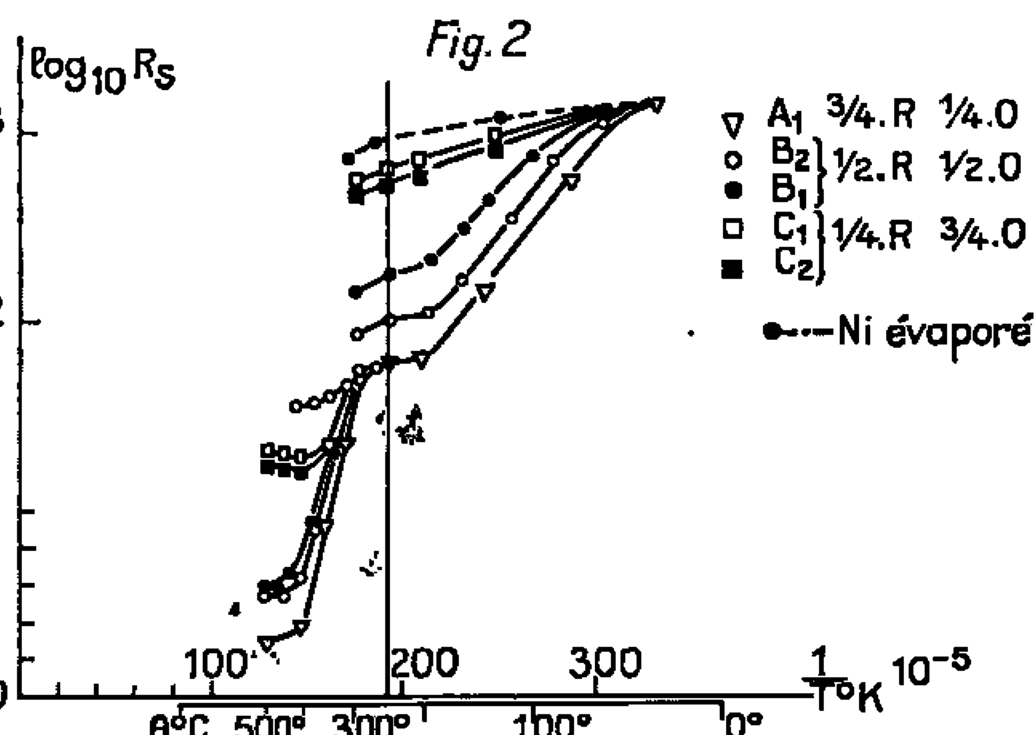
Durant toute la transformation isotherme qui peut durer quelques dizaines d'heures, les points s'alignent sur deux droites de pentes voisines.

Une étude en cours reprenant les hypothèses de Meechan [2] conduit à une loi linéaire unique :

$$\operatorname{Log} R = \operatorname{Log}(t + A).$$

La figure 1 donne le temps de stabilisation en fonction de la température de recuit [la stabilisation est considérée comme suffisante quant à la température T, ($\Delta R/R/h < 2.10^{-3}$)]. Elle montre que T_s passe par deux maximums croissant avec la richesse en phosphore et présente un minimum à 250°C; à partir de 420°C T_s est toujours inférieur à 10 h. Cette courbe nous indique la durée minimale de recuit isotherme pour stabiliser la lame et suggère l'existence de deux séries différentes de transformation.





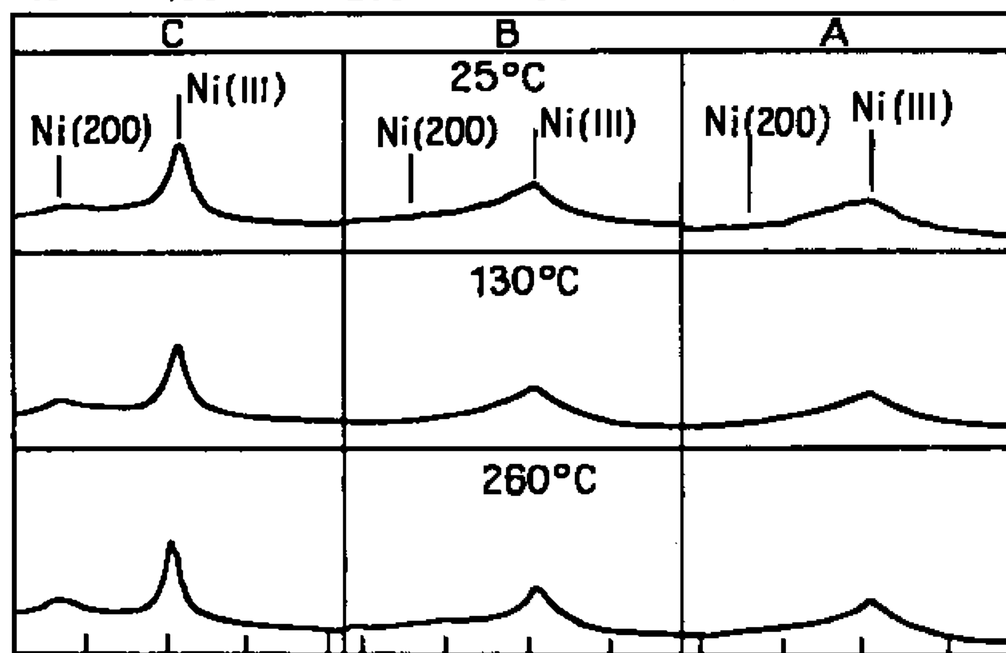


Fig. 3

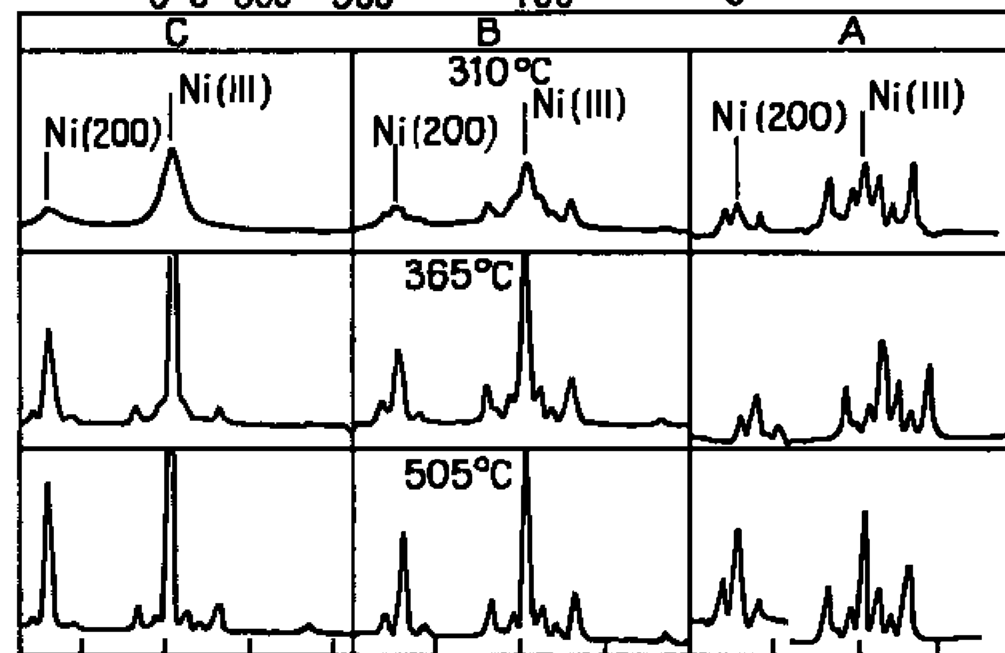


Fig. 4

Après chaque recuit, les films étudiés sont refroidis sous vide : leur résistance décroît et ce phénomène est réversible pourvu que la température demeure inférieure à celle de la stabilisation : les atomes de la lame ne migrent plus de façon appréciable, ils vibrent plus ou moins selon l'état d'équilibre atteint à la température T, le coefficient moyen de température k_0 traduit cette évolution. En dessous de 300°C, k_0 ne dépasse pas 800.10^{-6} et diminue lorsque croît le taux de phosphore, au-dessus de 300°C, il augmente brusquement jusqu'à $3\,000.10^{-6}$, l'écart étant d'autant plus important qu'est grande la richesse en phosphore. Lorsque la température de recuit dépasse le point de Curie du nickel pur, les courbes $R_s = f(\theta)$ présentent un point singulier vers 350°C. Résultat analogue à celui observé par Goureau [3] sur les lames de nickel pur.

La figure 2 indique la variation Log R_s 25°C en fonction de 1/T, à 250°C la référence unité étant la valeur de R au palier : soit deux familles de

droites de pente croissante avec le taux de phosphore et s'accentuant au-delà de 250°C

$$R_{s\,25^\circ C} = K \exp\left(\frac{a}{T}\right) = K \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{de 25 à 250°C},$$

$$C_{s\,25^\circ C} = K \exp\left(\frac{b}{T}\right) = K \exp\left(\frac{Q'}{kT}\right) \quad \text{au-delà},$$

en appelant Q et Q′ les énergies d'activation associées à ces transformations.

L'examen comparé de T_s, K_0 et $R_{s\,25^\circ C}$ nous permet de prévoir deux types de transformations très différentes provoquant des modifications d'autant plus importantes qu'est grande la richesse en phosphore.

L'examen structural a été conduit sur des poudres obtenues dans le bain de préparation des lames, de composition analogue et traitées thermiquement dans les conditions définies plus haut (*fig.* 3 et 4).

A la température ambiante, le phosphore semble vitrifier le dépôt mais subsiste une amorce d'organisation dans les plans III du nickel; ce phénomène est d'autant plus accentué que diminue la teneur en phosphore. Après recuits à 130 et 250°C, les diagrammes d'enregistrement témoignent d'une organisation progressive des plans III et en C d'un dégagement de la raie (200) du nickel. Pour des recuits supérieurs à 250°C une brusque transition apparaît libérant le nickel et les phosphures NiP_3, Ni_2P, Ni_7P_3. La présence d'une importante quantité de phosphore favorisant la cristallisation des phosphures et retardant celle du nickel.

En dessous de 250°C, la diminution de la résistance électrique ne s'accompagne pas de sensibles modifications des spectres X. Cependant, si des phases nouvelles n'apparaissent pas, nous pensons qu'un processus de diffusion des atomes de nickel et phosphore organise la substance à courte distance et augmente ainsi sa conductivité.

Nous en tirons immédiatement une énergie d'activation de diffusion pour deux températures T_1 et T_2 :

$$Q = \frac{kT_1T_2}{T_1 - T_2} \operatorname{Log} \frac{R_{s1}}{R_{s2}}.$$

Le calcul donne ainsi par mole Q en kilocalories pour les transformations isothermes en dessous de 250°C :

Lames A	4,92
» B	4,77-4,52
» C	1,48-1,19
Nickel évaporé	0,95

Q décroît avec le taux de phosphore présent dans le dépôt. Au-delà de 250°C, l'apparition de nouvelles phases correspond à la formation et à la croissance de germe. R. Becker ([5]) a montré que le nombre de

germes formés par seconde et qui ont des dimensions suffisantes pour croître est proportionnel à

$$e^{-\frac{Q_1+Q_2}{kT}},$$

Q_1, énergie d'activation de diffusion;
Q_2, énergie libre de formation de germe.

Au-delà de 250°C, nous trouvons pour Q' en kilocalories par mole :

Lames A....................	18,2
» B....................	12,2-11,8
» C....................	11-10,4
Nickel évaporé..............	3,8

Les premiers résultats d'une étude analogue par l'effet Hall ([6]) semblent confirmer ce travail.

(*) Séance du 7 novembre 1966.

([1]) J. Flechon, *Thèse*, Nancy, 1960.
([2]) Meechan, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1193.
([3]) Goureaux, *Thèse*, Caen, 1960.
([4]) Fast, *Diffusion dans les métaux*, Philips, 1957.
([5]) R. Becker, *Proc. Phys. Soc.*, 52, 1940, p. 71.
([6]) Viard, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1965.

(*Laboratoire de Physique des Dépôts métalliques, Faculté des Sciences, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la diffusion du cuivre dans l'or.* Note (*) de MM. **Alain Vignes** et **Jean-Pierre Haeussler**, présentée par M. Georges Chaudron.

La diffusion du cuivre dans l'or a été étudiée entre 700 et 906°C en utilisant la méthode du dépôt mince suivie après recuit, de l'analyse au microanalyseur à sonde électronique.

La variation du coefficient de diffusion avec la température est représentée par

$$D = 0,105 \exp\left(-\frac{40\,600}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s}.$$

Pour les métaux nobles, cuivre, argent, or, seul le coefficient d'hétérodiffusion du cuivre dans l'or n'a pas été déterminé. On a donc entrepris la détermination des paramètres de l'hétérodiffusion du cuivre dans l'or en utilisant la méthode du dépôt mince suivie, après recuit, de l'analyse d'une section du couple au microanalyseur à sonde électronique.

Sur des pastilles cylindriques d'or, d'épaisseur 5 mm (de pureté 99,99 %), polies sur l'une des faces, les dépôts de cuivre de très faible épaisseur ($< 2\ \mu$) ont été réalisés par vaporisation thermique sous vide; les pastilles étant ensuite accolées deux à deux le long des faces revêtues du dépôt de cuivre.

Les recuits de diffusion ont été effectués sous vide dans un four dont la température est régulée à $\pm$ 2°C près. A la fin de chaque recuit, l'échantillon est trempé, et sectionné perpendiculairement au plan du dépôt initial de cuivre. L'une des sections est soigneusement polie.

Le microanalyseur à sonde électronique permet de faire des analyses ponctuelles (le diamètre de la région analysée est voisin de 2 μ) à partir du spectre X émis par l'échantillon bombardé par un faisceau d'électrons.

Les mesures ont été effectuées sur la raie K_α du cuivre, pour une tension d'accélération des électrons de 28,5 kV, un taux de comptage sur le témoin pur de 2 600 c/s et un rapport raie sur bruit de fonds de 500/1. Dans de telles conditions, on peut déceler des teneurs en cuivre inférieures à 5/10 000.

La frontalité de la diffusion est contrôlée pour chaque couple, en réalisant des balayages linéaires du couple, parallèles et perpendiculaires à la surface du dépôt mince.

Les courbes « concentration-pénétration » ont été établies à l'aide de comptages faits tous les 5 ou tous les 10 μ, selon les cas, en suivant une ligne perpendiculaire à l'interface initial. Chaque valeur de l'intensité relative (I/I_0) du rayonnement X du cuivre représente la moyenne de cinq comptages, en cinq points voisins, de 50 s chacun.

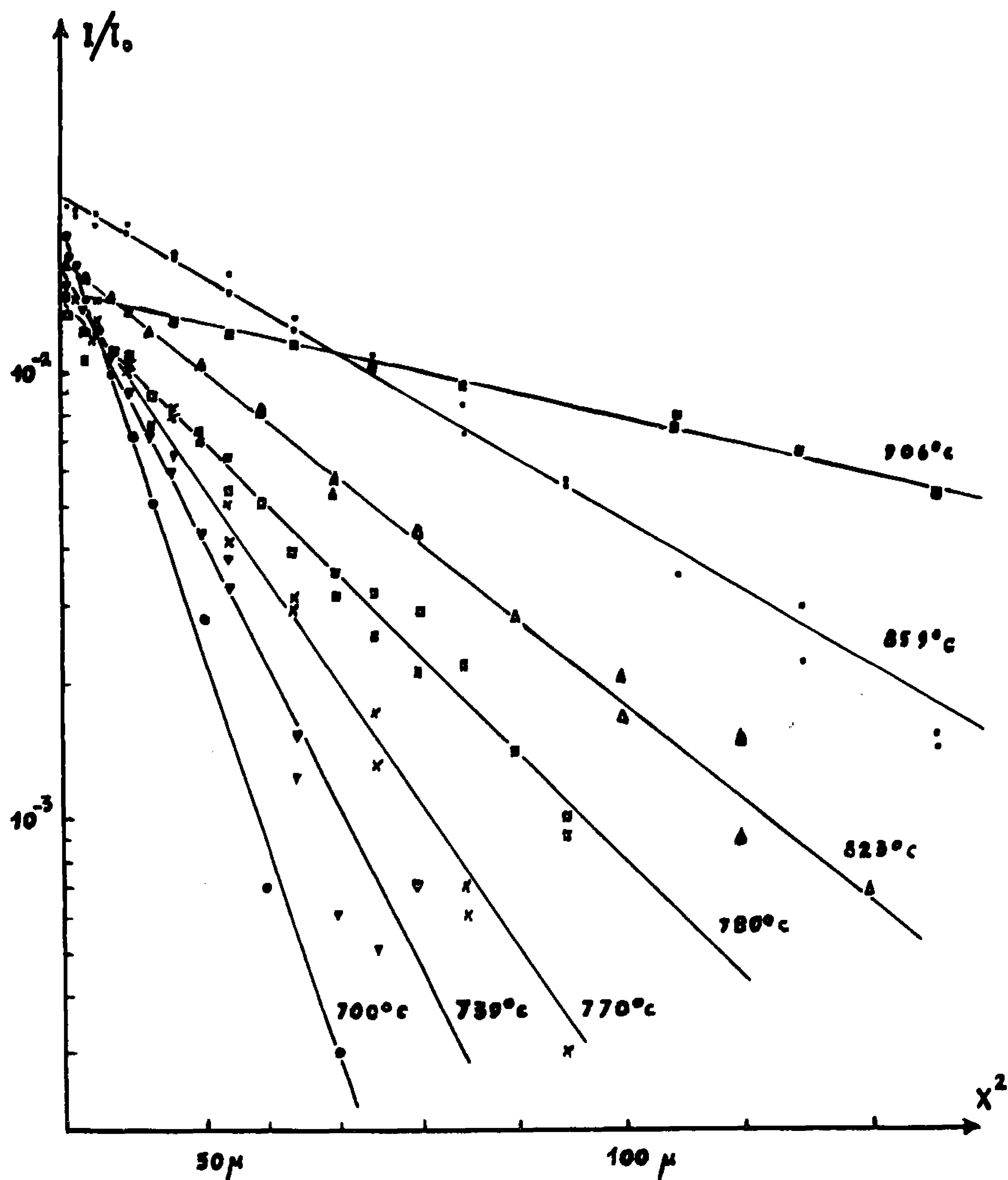


Fig. 1. — Courbes de pénétration
pour la diffusion du cuivre dans l'or établies au microanalyseur à sonde électronique.

Aucun calcul de correction n'est nécessaire, car aux faibles concentrations, la concentration est proportionnelle à l'intensité relative.

Dans la méthode du dépôt infiniment mince, la concentration de l'élément B qui diffuse dans le métal A varie avec la distance à l'interface selon une loi exponentielle. La pente de la droite $\log C = f(x^2)$ étant égale à la valeur du coefficient de diffusion à la température de l'expérience.

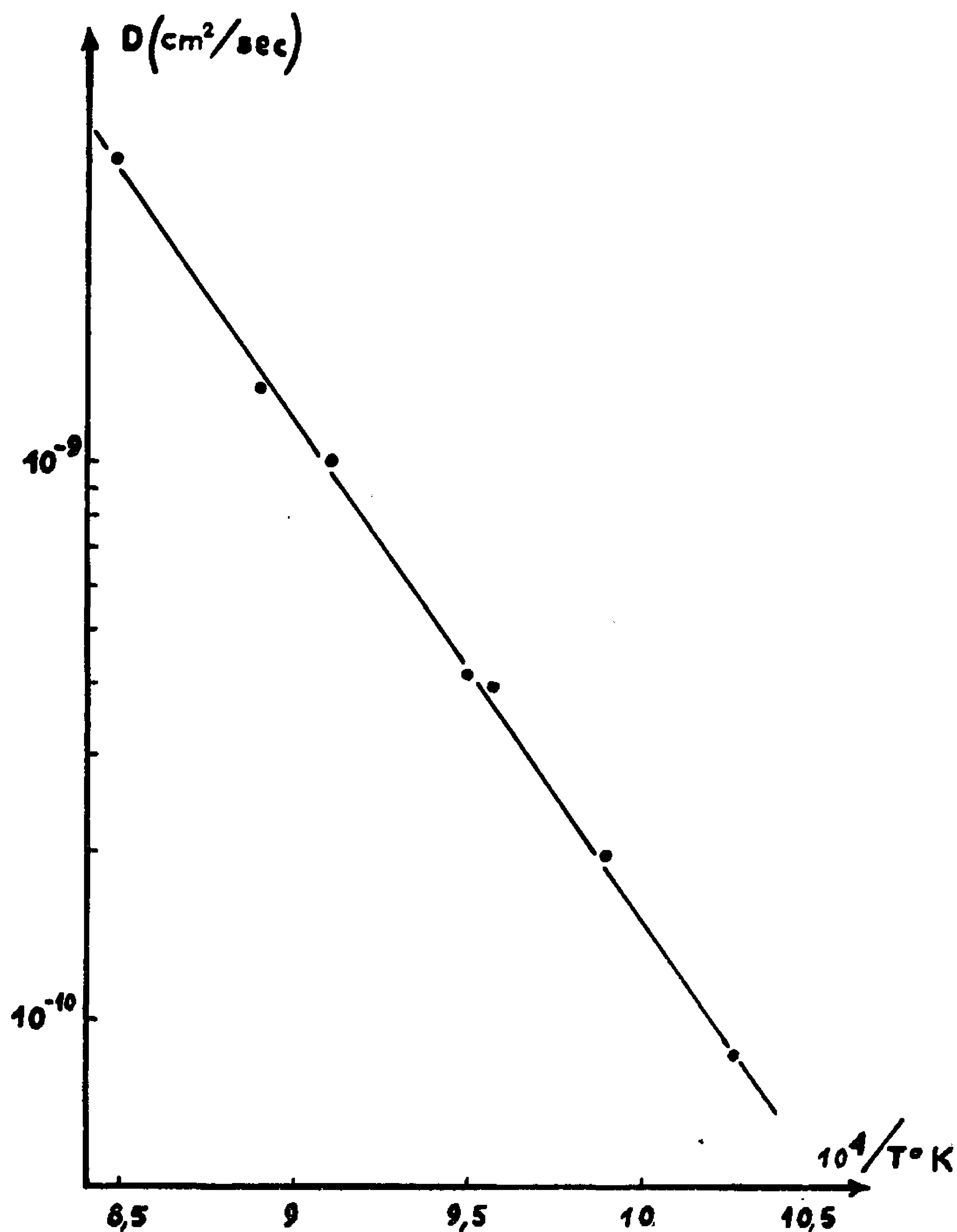


Fig. 2. — Courbe représentative
de la variation du coefficient de diffusion du cuivre dans l'or
en fonction de la température.

On a reproduit sur la figure 1, les résultats obtenus pour chaque couple étudié. Comme le montre nettement cette figure, la méthode utilisée est bien satisfaisante pour la détermination du coefficient d'hétérodiffusion du cuivre dans l'or. Les valeurs des coefficients de diffusion pour chaque température ont été déterminées par la méthode des moindres carrés.

Le coefficient d'hétérodiffusion varie en fonction de la température suivant une loi du type Arrhenius. Comme le montre la figure 2, cette loi est bien satisfaisante par nos résultats expérimentaux et les valeurs du facteur de fréquence et de l'énergie d'activation déterminées également par la méthode des moindres carrés, sont respectivement

$$D_0 = 0,105, \qquad Q = 40\,650 \text{ cal.}$$

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec la théorie de Le Claire [1] relative à la diffusion d'impuretés de même valence dans les métaux nobles.

Cette théorie permet d'estimer la différence ΔQ des énergies d'activation pour l'hétérodiffusion du cuivre dans l'or et pour l'autodiffusion de l'or. La valeur calculée de ΔQ est comprise entre $-1{,}1 < \Delta Q_{th} < -1{,}3$ kcal.

Des résultats relatifs à l'autodiffusion de l'or :

$$D_{Au\text{-}Au}\begin{cases} 0{,}091\exp\left(-\dfrac{41\,700}{RT}\right) & \text{[Makin et coll., 1957, (2)],} \\ 0{,}117\exp\left(-\dfrac{42\,100}{RT}\right) & \text{[Duhl et coll., 1963, (3)].} \end{cases}$$

On en déduit que la valeur expérimentale de ΔQ est comprise entre

$$-1{,}1 < \Delta Q < -1{,}5 \text{ kcal.}$$

L'accord entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est donc excellent.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) A. D. Le Claire, *Phil. Mag.*, 10, A, 1964, p. 641.
(2) S. M. Makin, A. H. Rowe et A. D. Le Claire, *Proc. Phys. Soc.*, B, 70, nº 6, 1957, p. 545.
(3) D. Duhl, K. Hirano et M. Cohen, *Acta Met.*, 11, nº 1, 1963, p. 1.

(*École Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Propriétés mécaniques et rupture par clivage de monocristaux de fer à 77°K.* Note (*) de M. **Fukunaga Terasaki**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des éprouvettes monocristallines de fer pur ont été tractionnées à 77°K parallèlement aux directions [001], [011] et [$\bar{1}$11]. Les résultats expérimentaux sont discutés en fonction des modèles proposés pour le mécanisme de la rupture par clivage : étude des concentrations de contraintes associées aux macles mécaniques, conditions de formation des fissures de clivage.

De nombreux modèles théoriques ont été proposés pour expliquer l'amorçage de la rupture par clivage dans les métaux [([1]) à ([4])]. Cependant aucun d'eux n'est entièrement satisfaisant, soit parce qu'il n'est pas applicable au cas des monocristaux, soit parce qu'il n'a pas été vérifié avec certitude par l'expérience ou ne permet pas d'interpréter toutes les observations expérimentales, soit enfin parce que certaines des hypothèses sont discutables. Nous avons donc repris l'étude de la fragilité par clivage en utilisant des monocristaux de fer pur, dans le but de préciser les théories actuelles à l'aide de résultats expérimentaux nouveaux.

A partir d'un fer électrolytique refondu sous vide (fer Y) et d'un fer pur industriel (fer A) nous avons préparé des tôles monocristallines par écrouissage critique et recuit dans un gradient de température. Le fer A contient environ 50.10^{-6} de carbone et 99,9 % de fer. La pureté initiale du fer Y est de 99,97 %, la teneur en carbone étant voisine de 20.10^{-6}. La surface des tôles est parallèle au plan (100) (tôle Y) ou voisine du plan (0$\bar{1}$1) (tôles A 1 et A 2). Des éprouvettes de traction plates ont été découpées dans ces tôles (partie utile de $18 \times 4{,}5$ mm, épaisseur de 0,8, 0,65 et 0,45 mm). Leur axe longitudinal a été pris parallèle à l'une des directions [001], [011] et [$\bar{1}$11]. Elles ont été rompues à 77°K, la vitesse de déformation étant de 5.10^{-4} par seconde.

Déformation. — Les courbes contrainte-allongement obtenues dans le cas des éprouvettes de fer Y et de fer A 2 pour les différentes orientations de la direction de traction ont été reproduites dans les figures 1 et 2 respectivement. Les courbes obtenues avec le fer A 1 sont tout à fait similaires à celles obtenues avec le fer A 2 pour les mêmes orientations. Lorsque la direction de traction est parallèle à [001], l'éprouvette se déforme essentiellement par maclage et se rompt par clivage; au contraire, l'éprouvette tractionnée dans la direction [011] se déforme considérablement par glissement (malgré la formation de macles au début de l'essai) et elle casse d'une manière ductile. Lorsque la direction de traction est parallèle à [$\bar{1}$11], la déformation de l'éprouvette commence par l'apparition de macles (décrochement visible sur la courbe de traction) et se poursuit localement par cisaillement (striction); la rupture a finalement lieu par clivage au

voisinage de la ligne de striction. Dans ce cas l'allongement de rupture est beaucoup plus faible que lorsque la traction est faite parallèlement à la direction [011].

A partir des systèmes de macles observés il est possible de calculer la cission critique de maclage dans le cas de chaque éprouvette. On vérifie ainsi que la cission nécessaire pour le maclage est non seulement d'intensité mais aussi de sens imposés, si bien que les macles ne se forment pas nécessairement dans les plans {112} correspondant à la composante de cisaillement maximale. Les valeurs obtenues pour la cission critique de maclage figurent dans le tableau I (moyennes sur cinq essais, incertitude de $\pm$ 2 kg/mm²). On peut en conclure que les macles se forment pour une

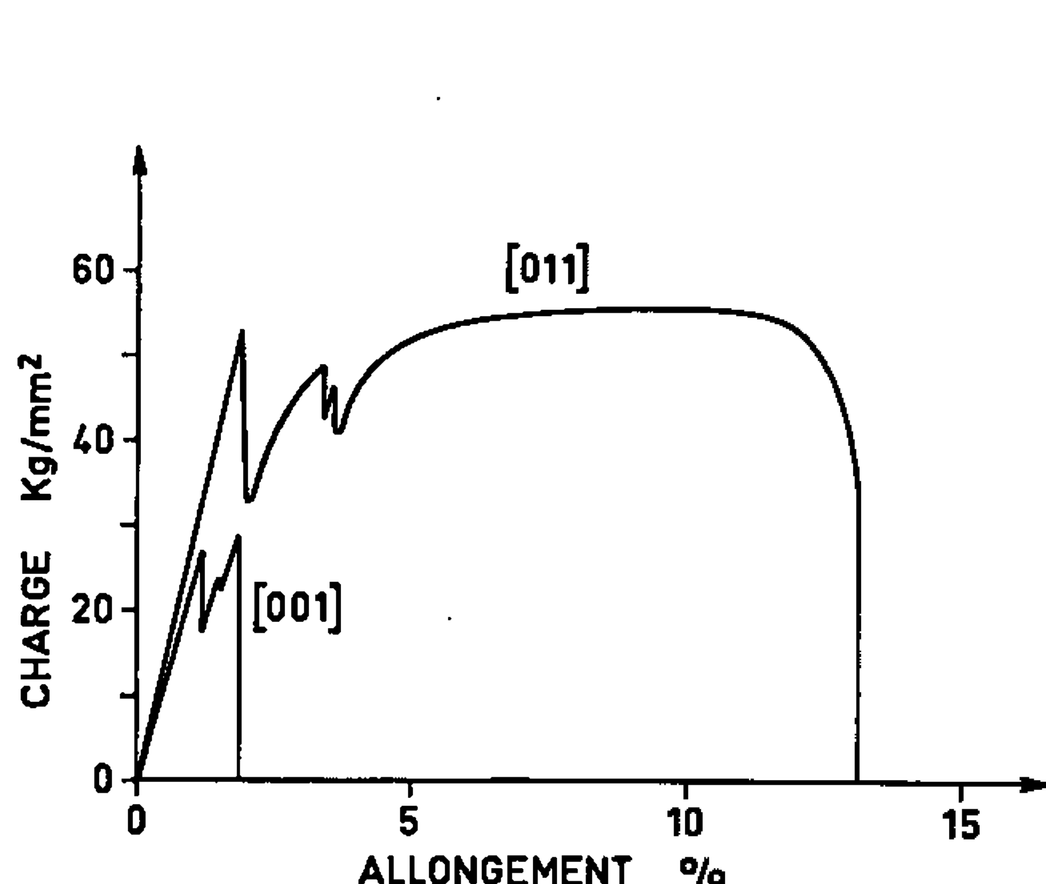


Fig. 1.

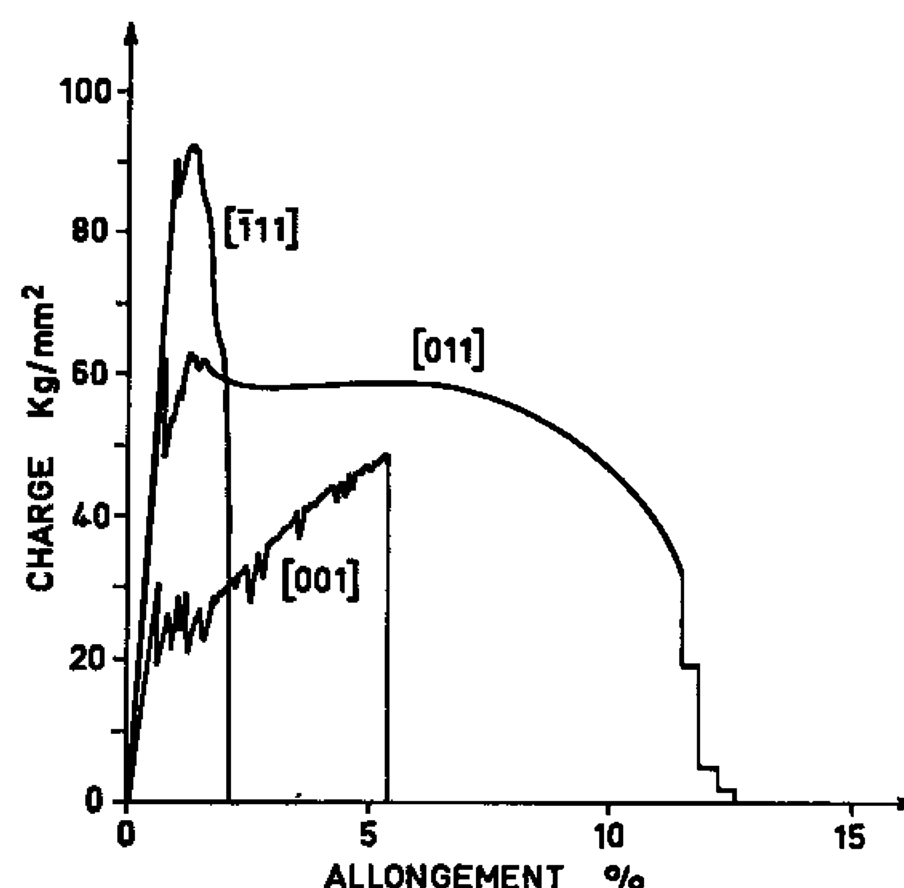


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes de traction relatives au fer Y (77°K).
Fig. 2. — Courbes de traction relatives au fer A 2 (77°K).

valeur critique de la cission dans le plan de macle, indépendante de l'orientation cristallographique.

L'observation des lignes de glissement permet de même de calculer la cission critique pour le glissement dans le cas des éprouvettes tractionnées parallèlement à [011] et [1̄11]. Elle est égale à 23,5 $\pm$ 1 kg/mm² dans les deux cas.

TABLEAU I.

Cission critique pour le maclage (kg/mm²) *à* 77°K.

	Orientation.		
	[001].	[011].	[111].
Fer Y	12,8	12,3	–
» A 1	14,2	14,5	13,3
» A 2	15,5	14,2	14,2

Rupture. — Considérons maintenant le mécanisme de rupture de ces éprouvettes en fonction de l'orientation cristallographique de l'axe de traction. Lorsque cet axe est parallèle à [001] les éprouvettes se rompent

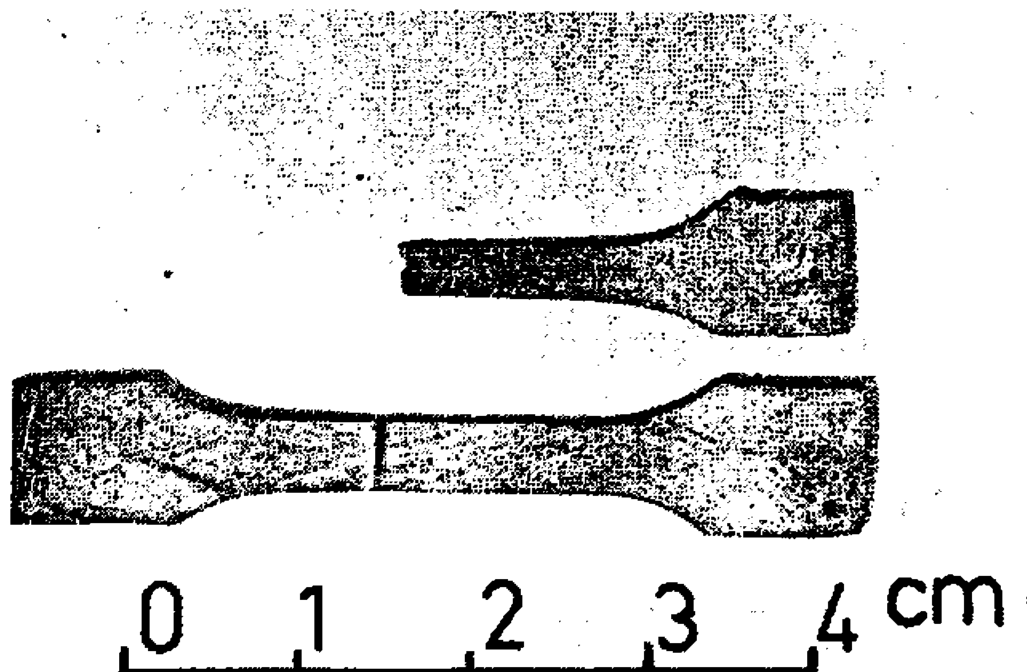


Fig. 3 *a*.

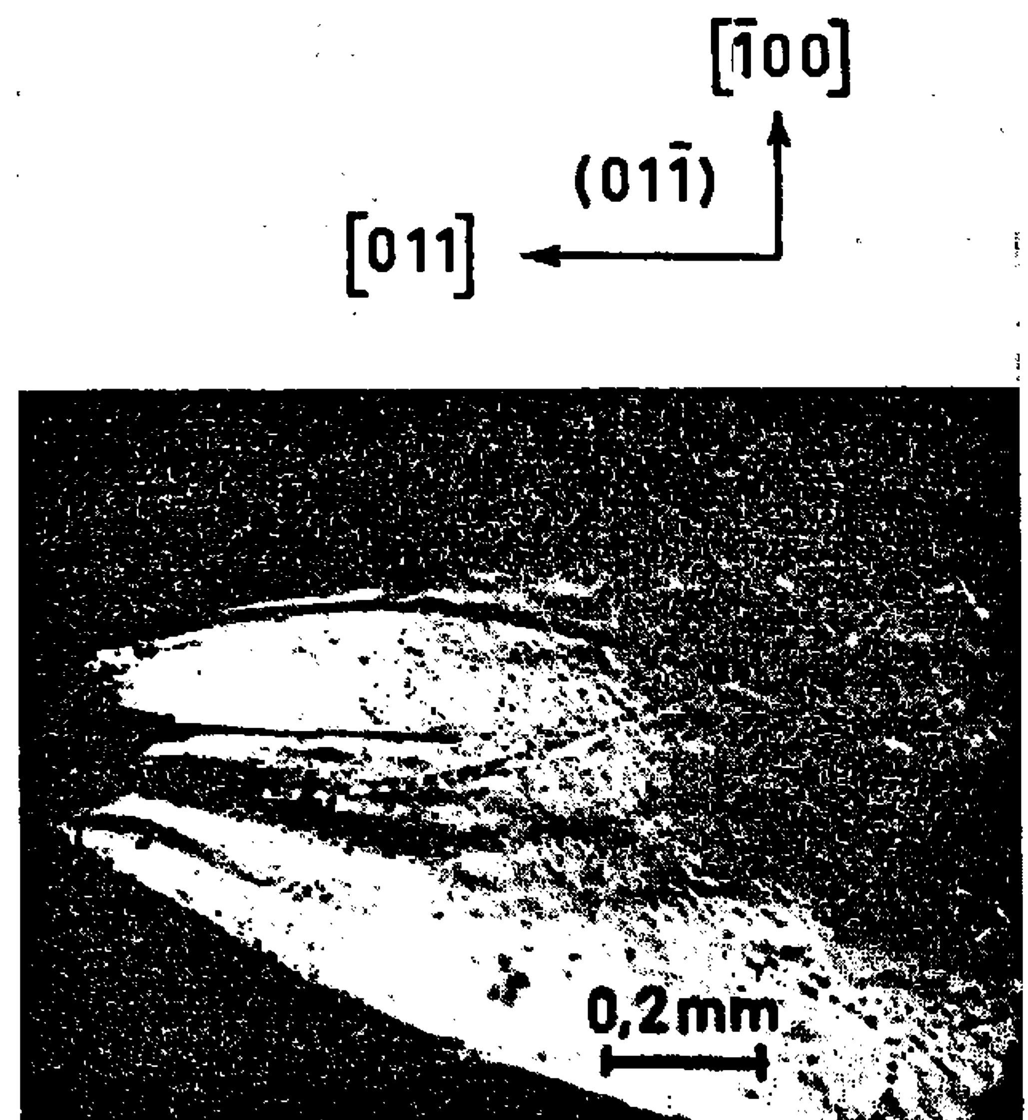


Fig. 3 *b*.

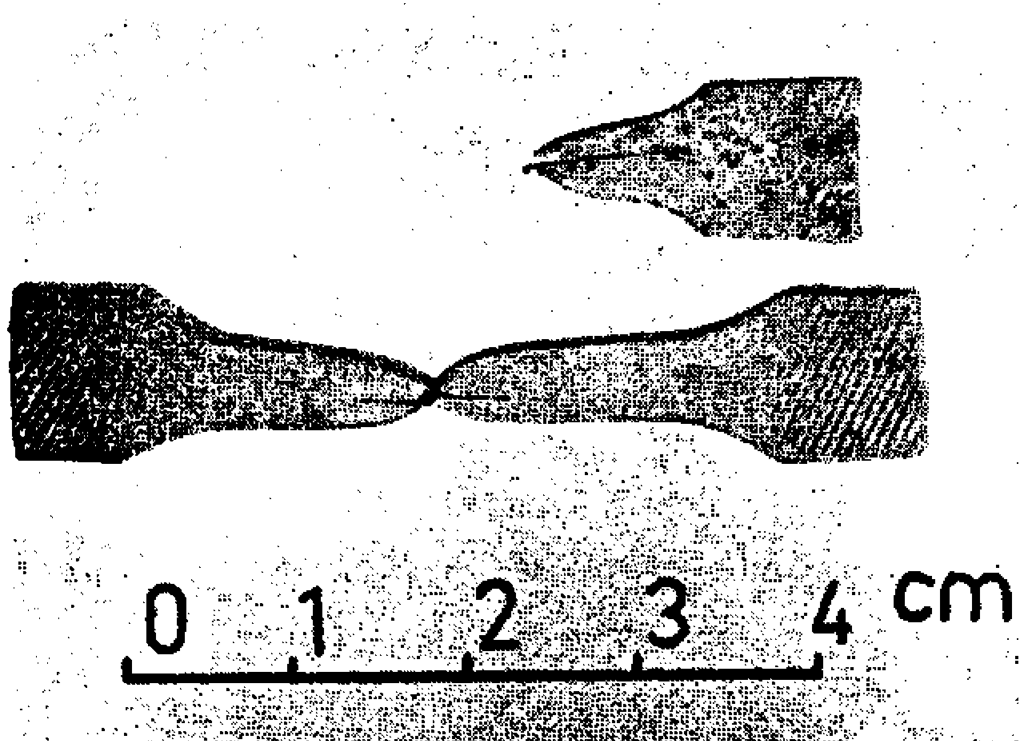


Fig. 3 *c*.

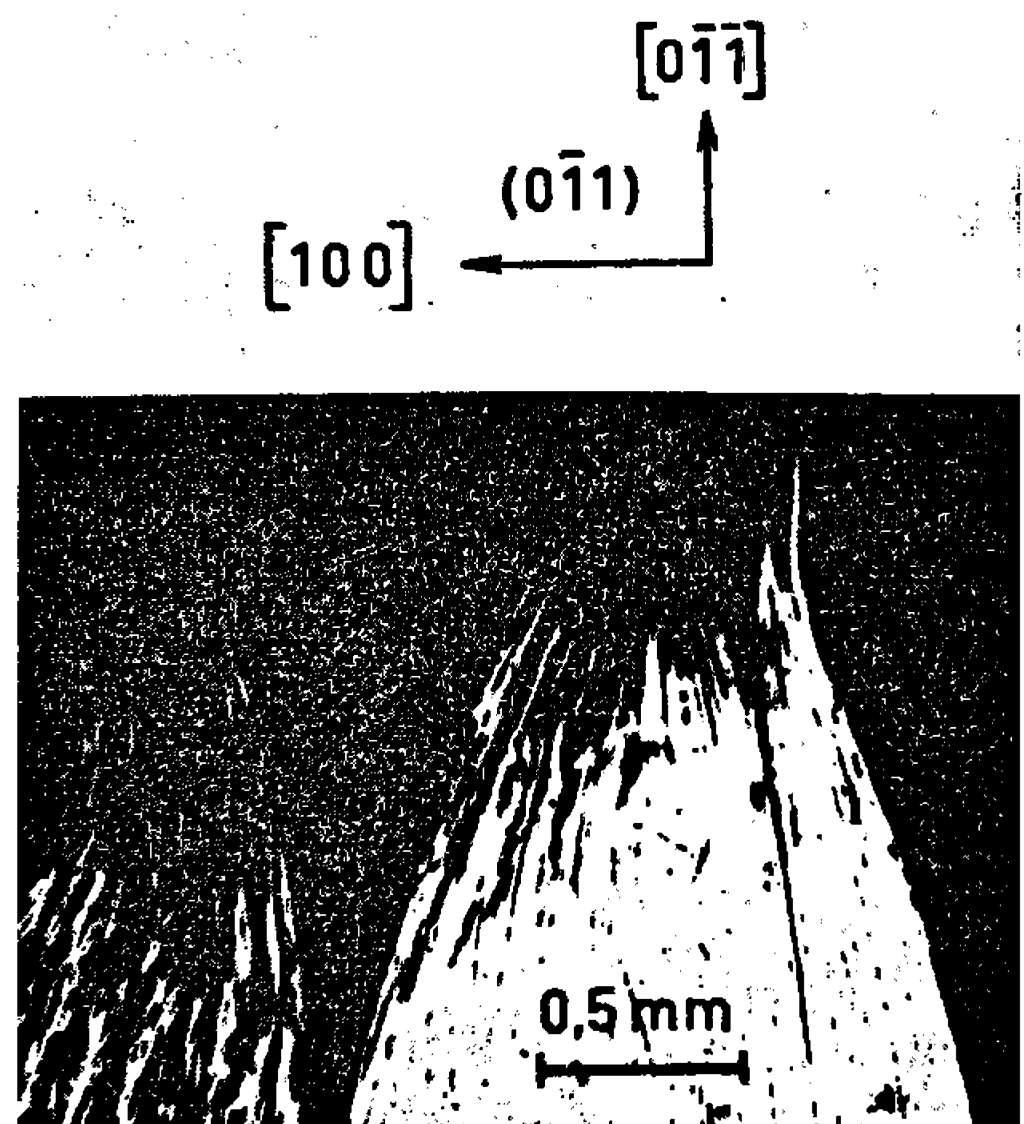


Fig. 3 *d*.

Fig. 3. — Fissures longitudinales, parallèles à (100),
observées dans la zone de striction des éprouvettes tractionnées dans la direction [011].
(*a*) et (*b*) : Monocristal Y (noter le nombre élevé de macles mécaniques).
(*c*) et (*d*) : Monocristal A (prédéformé à la température ambiante).

par clivage, la rupture étant toujours située dans la région où sont localisées les macles et le plan de clivage étant parallèle au plan (001). Dans ce cas la contrainte de rupture mesurée est inférieure à la limite élastique qu'on peut calculer à partir de la cission critique de glissement. On n'observe d'ailleurs aucune déformation appréciable par glissement, aussi bien dans le fer Y que dans le fer A. Les macles mécaniques doivent donc jouer un rôle prépondérant dans la rupture par clivage des éprouvettes tractionnées dans la direction [001].

Quand l'effort de traction est exercé parallèlement à la direction [011], les éprouvettes se rompent de manière ductile, après striction totale. Dans la zone de striction on peut toutefois observer des fissures longitudinales parallèles au plan (100), c'est-à-dire à la surface de l'éprouvette dans le fer Y (*fig.* 3 *a* et *b*) et à la surface latérale de l'éprouvette dans le fer A. Il est intéressant à cette occasion de noter qu'on obtient également de telles fissures dans le cas d'éprouvettes ne contenant pas de macles. Nous avons en effet étudié la rupture de quelques éprouvettes n'ayant pas subi de recuit de détente après usinage. A 77°K de telles éprouvettes, orientées selon [011] et possédant donc un écrouissage superficiel, se déforment uniquement par glissement. Cependant, comme le montre la figure 3 *d*, il se forme des fissures de clivage longitudinales dans le plan (100). De telles fissures peuvent donc se former même dans une éprouvette déformée uniquement par glissement.

Dans les éprouvettes tractionnées dans la direction [$\bar{1}$11] la rupture par clivage est amorcée au voisinage de la ligne de striction et la cassure est constituée de facettes appartenant aux trois plans {100}.

Pour préciser le mécanisme d'amorçage de la rupture par clivage par les macles mécaniques nous avons calculé la répartition des contraintes à la tête d'une macle et évalué plus particulièrement la contrainte sur les trois plans de clivage, pour les différentes orientations de l'axe de traction (5). Nous avons également examiné si les autres modèles proposés permettaient de prévoir correctement l'influence de l'orientation cristallographique sur le mode de rupture et, plus spécialement, sur le plan de clivage effectif.

Dans le cas de la traction suivant la direction [001] aucun des modèles cités n'est en contradiction avec nos observations expérimentales. Par contre les résultats obtenus avec les éprouvettes tractionnées dans la direction [011] peuvent être bien expliqués par la création de dislocations de Cottrell (modèles de Cottrell et de Sleeswyk), mais ne peuvent pas être interprétés à l'aide des autres modèles. Pour cette orientation les glissements actifs ne peuvent donner naissance qu'à un seul type de dislocation de Cottrell, [100], qui correspond aux fissures (100) effectivement observées. Enfin, dans le cas des éprouvettes tractionnées dans la direction [$\bar{1}$11], l'intervention du phénomène de striction gêne l'interprétation des résultats et il n'est pas possible de comparer les prédictions des divers modèles.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) A. N. Stroh, *Proc. Roy. Soc.* (London), 223 A, 1954, p. 404.

(2) A. H. Cottrell, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 192.

(3) A. W. Sleeswyk, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 803.

(4) R. Honda, *J. Phys. Soc.* (Japan), 16, 1961, p. 1309; D. Hull, *Fracture of Solids*, Edited by D. C. Drucker and J. J. Gilman, Interscience Publishers, New York, 1962, p. 417.

(5) F. Terasaki, Communication présentée aux Journées d'Automne 1965 de la Société française de Métallurgie, Paris (à paraître).

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, 185, rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation par des dérivés des métaux de transition. Préparation de polybutadiène* cis-1.4 *en présence de biscyclo-octadiényl-nickel* (O) *et de divers acides* (1). Note de MM. **François Dawans** et **Philippe Teyssie** (2), présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation du butadiène en présence de biscyclooctadiényl-nickel (O) et de divers acides protoniques a permis de préparer des polybutadiènes *cis*-1.4.

Nous avons signalé précédemment [(3), (4)] que le biscyclooctadiényl-nickel (O), en présence de butadiène, permettait d'obtenir, outre certains oligomères, de faibles quantités de polybutadiène de masse moléculaire élevée et de microstructure préférentiellement *trans*-1.4; mais, lorsque les réactions sont effectuées en présence d'halogénures métalliques, non seulement l'activité polymérisante du catalyseur est exaltée d'une manière remarquable, mais sa stéréospécificité est aussi complètement modifiée vers la production de l'isomère poly-*cis*-1.4.

Il apparaît à présent qu'un effet similaire de cocatalyse stéréospécifique peut être observé en présence de divers acides protoniques.

Polymérisation du butadiène en présence de $(C_8H_{12})_2Ni(O)$ *et de divers acides.*
Solvant : toluène; température de réaction : 55°C; durée de réaction : 5 h.

% mol. $(C_8H_{12})_2Ni/[C_4H_6]$.	Acides.	Rapport molaire $(C_8H_{12})_2Ni$/acide.	$[C_4H_6]$ (M/l).	% conversion en polymère.	Microstructure du polymère (*). % *cis*-1.4.	% *trans*-1.4.
0,73....	HCl	2,5	7,0	19	94	6
0,85....	»	0,6	5,7	18	87	13
0,66....	$H_2S_2O_7$	1,2	5,7	58	89	11
0,85....	CCl_3COOH	2,6	5,7	11	95	5
0,71....	»	1,1	5,7	35	96	4
0,76....	CF_3COOH	2,3	5,7	75	75	25
1,04....	»	1,0	4,8	60	80	20
0,71....	Acide picrique	2,2	5,7	2,5	96	4

(*) Les pourcentages d'unités vinyliques, déterminés par spectrométrie infrarouge, sont très faibles et généralement inférieurs à 1 % de l'insaturation totale, cette dernière, déterminée par la méthode de Kolthoff (5) s'élève à 91 % de la valeur théorique.

D'après les premières observations effectuées avec ces systèmes catalytiques, il semble que la cocatalyse en présence d'acides protoniques soit un phénomène assez général puisqu'il a été observé avec divers acides. De plus, comme dans le cas de la cocatalyse en présence d'halogénures métalliques, les polymérisations effectuées en présence d'un dérivé zérovalent du nickel et de cocatalyseurs acides sont des réactions hautement stéréosélectives.

En effet, la microstructure des polybutadiènes obtenus en présence des quelques acides essayés jusqu'à présent, est constituée essentiellement d'isomères 1.4, les pourcentages d'unités *cis*-1.4 pouvant dépasser 95 % dans les cas les plus favorables.

En outre, les polybutadiènes préparés en présence de ces nouveaux systèmes catalytiques ne contiennent pratiquement pas de gels. Les viscosités intrinsèques, mesurées dans le benzène à 30°C, sont généralement comprises entre 0,2 et 0,6.

Il semble également que le butadiène réagisse avec le produit formé par interaction des deux composants du système catalytique; une coloration intense dans la phase hydrocarbonée apparaît alors, même à basse température.

L'effet cocatalytique de divers acides a déjà été signalé lors de polymérisations effectuées en présence de catalyseurs du type Ziegler-Natta, mais nos systèmes initiateurs se différencient de ces catalyseurs par le fait qu'ils ne nécessitent plus la présence de composés organométalliques réducteurs.

En conclusion, des résultats préliminaires montrent qu'une nouvelle voie de préparation de polymères hautement stéréoréguliers, peut être l'emploi de la catalyse par des systèmes formés par réaction de complexes de métaux de transition stabilisés à un faible état de valence et d'acides de divers types.

Une étude en cours, du mécanisme de ce nouveau type de polymérisation fera l'objet de publications ultérieures.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 14.816 déposé le 20 septembre 1965, ouvert à la demande des auteurs le 10 octobre 1966.

(2) Avec la collaboration technique de MM. E. Goldenberg et J. C. Marinelli.

(3) F. DAWANS et PH. TEYSSIÉ, *Comptes rendus*, 1965.

(4) F. DAWANS et PH. TEYSSIÉ, *J. Polymer Sc.*, Sect. B (sous presse).

(5) I. M. KOLTHOFF et coll., *J. Polymer Sc.*, 3, 1948, p. 71.

Remarques. — Le texte ci-dessus est, conformément au règlement, la reproduction littérale de celui que contenait le Pli cacheté. Après l'ouverture de celui-ci, les auteurs ont constaté qu'il y avait lieu d'y apporter les rectifications suivantes :

1° Dans le titre de la Note, au sommaire et à la première ligne du texte lire *biscyclooctadiène*, au lieu de *biscyclooctadiényl*.

2° A la seconde ligne du titre du tableau numérique lire 15 h, au lieu de 5.

3° A la troisième ligne de la note suivant le tableau lire 97 % au lieu de 91.

4° Les Notes citées de MM. Dawans et Teyssié, non encore parues à la date du dépôt du pli, ont été insérées ensuite, la première dans les *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4097, la seconde dans le *J. Polym. Sci.*, Sect. B., 3, 1965, p. 1045.

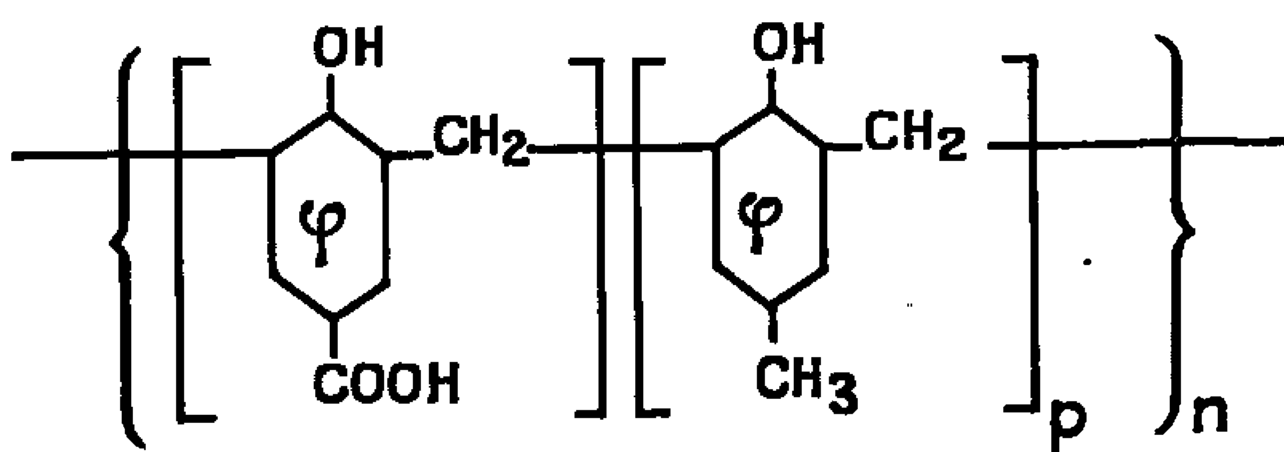
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Institut Français du Pétrole, 1, avenue du Bois-Préau, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'influence de la structure des résines échangeuses d'ions sur leurs propriétés.* Note (*) de M. **Henri Jullien**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse de polymères formophénoliques de structure bien définie permet d'étudier le phénomène d'échange d'ions et de constater que si, les conditions de fonctionnement ont une grande influence sur le comportement de l'échangeur, des modifications de sa structure fine peuvent amener d'intéressantes variations de sélectivité.

Ayant remarqué que la mesure de la capacité d'échange d'une résine échangeuse d'ions donne souvent un résultat inférieur à la capacité théorique déduite des valeurs fournies par l'analyse élémentaire [(1), (2)], nous avons cherché à savoir si ces écarts étaient dus à un affaiblissement de la réactivité des groupes échangeurs, par suite de la nature polyionique de la macromolécule, par exemple.

Nous avons donc commencé à étudier le phénomène d'échange d'ions sur des macromolécules linéaires de structure très bien définie du type suivant :



p pouvant prendre les valeurs 0, 1, 2, ..., mais toujours la même dans une résine donnée. Nous étudions alors les variations de la capacité d'échange d'une résine à l'autre quand *p* varie.

Préparation des résines. — Nous avons effectivement préparé deux polymères, pour les valeurs $p = 0$ (résine B) et $p = 1$ (résine BC).

1° *Résine B*. — La résine B est obtenue en dissolvant 27 g d'acide parahydroxybenzoïque dans 100 ml d'eau, et en ajoutant à cette solution 30 ml de formol à 30 %. Le tout est amené à l'ébullition, et reçoit alors 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. L'ébullition est prolongée pendant 3 h de façon à évaporer l'eau de ce mélange, et à obtenir une masse pâteuse, placée ensuite à l'étuve à 100° pendant 12 h. La masse solide friable obtenue est broyée, lavée à l'acide chlorhydrique 3 N puis à l'eau, enfin séchée à l'étuve. Sa composition est la suivante :

Carbone : calculé, 64,00 %; trouvé, 63,25 %.

Hydrogène : calculé, 4,03 %; trouvé, 5,50 %.

2° *Résine BC*. — La résine BC est obtenue en mélangeant une solution de 16,8 g de dihydroxyméthyl-2.6 paracrésol [préparé selon la méthode

de Ulmann et Brittner ([3])], dans 250 ml d'eau, et une solution de 13,8 g d'acide parahydroxybenzoïque dans 150 ml d'eau. Comme pour la résine B, le milieu réactionnel est amené à l'ébullition et reçoit 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. Après 2 h de chauffage, la résine, qui a précipité, est séparée de la solution aqueuse et séchée à l'étuve. Après l'avoir traitée comme la résine B, nous avons obtenu les résultats d'analyse élémentaire suivants :

Carbone : calculé, 71,10 %; trouvé, 71,95 %.

Hydrogène : calculé, 5,22 %; trouvé, 6,02 %.

Propriétés. — Les capacités d'échange ont été mesurées par la méthode statique, par mise en équilibre d'un échantillon de résine avec un excès d'une solution titrée d'une base ou d'un sel. Cet excès est ensuite dosé par acidimétrie ou complexométrie, après filtration de l'échantillon.

La méthode dynamique ne donne aucun résultat, à cause du gonflement excessif de la résine qui colmate la colonne.

1° *Influence de la concentration du réactif.* — Des échantillons de 1 g de chaque résine ont été mis en contact pendant 2 h, à la température ambiante, avec des solutions de soude de diverses concentrations (25 ml pour chaque essai). La capacité théorique étant de 13,3 méquiv/g pour la résine B, et 11,1 méquiv/g pour la résine BC, ces mesures ont donné, par dosage de l'excès de soude par des solutions titrées d'acide chlorhydrique, les résultats suivants :

		Concentration (mole/l).				
		0,2.	0,5.	1,0.	2,0.	3,5.
Capacité (méquiv/g).	Résine B	3,6	6,9	7,5	11,2	12,4
	» BC	1,4	3,4	5,0	–	8,5
$\alpha = \frac{\text{Cap. mes.}}{\text{Cap. théor.}}$	Résine B	0,27	0,52	0,56	0,84	0,93
	» BC	0,13	0,31	0,45	–	0,77

2° *Influence de la température.* — Des échantillons de 1 g de chaque résine ont été mis en présence de 25 ml d'une solution normale de soude à l'ébullition. Dans ces conditions, nous avons constaté, après filtration des échantillons et dosage de l'excès de soude, que la résine B fixe 10,8 méquiv/g (soit $\alpha = 0,81$) et la résine BC 6,0 méquiv/g ($\alpha = 0,54$).

3° *Influence de la nature du contre-ion.* — Des échantillons de 3 g de chaque résine ont été mis en contact avec 40 ml de solution ammoniacale des cations suivants : Ca^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, à la concentration 0,1 M. Ces ions agissent alors sous la forme de complexes amminés. De plus, l'échange se faisant à pH 10, seuls les groupes carboxyliques des échangeurs y participent, et les capacités théoriques sont de 6,7 méquiv/g pour la résine B et 3,7 méquiv/g pour la résine BC.

Après 3 h de mise en contact, filtration de la résine et dosage complexométrique de l'excès de réactif, les calculs de capacité ont donné les résultats suivants :

		Contre-ion.			
		Ca^{++}.	Cu^{++}.	Ni^{++}.	Zn^{++}.
Capacité (méquiv/g.)	Résine B	0,0	0,3	1,0	0,8
	» BC	0,0	0,1	0,2	0,4
$\alpha = \frac{\text{Cap. mes.}}{\text{Cap. théor.}}$	Résine B	0,00	0,05	0,15	0,12
	» BC	0,00	0,03	0,05	0,11

De l'ensemble de ces résultats, se dégagent les conclusions suivantes :

— La valeur de la capacité d'échange des résines étudiées dépend beaucoup des conditions expérimentales dans lesquelles la mesure est effectuée.

Une augmentation de la température, de la concentration ou du pH de la solution de réactif permet d'accroître la quantité d'ions fixés et de tendre vers la capacité théorique, par déplacement de l'équilibre d'échange.

— Cependant, nous constatons que, à pH 10, en milieu ammoniacal, la résine B fixe beaucoup plus de nickel que de zinc, alors que la résine BC fixe beaucoup plus de zinc que de nickel. De plus, la valeur du coefficient α relatif à l'échange $H^+ — Zn^{2+}$ sur la résine BC (0,11) est presque égale à la valeur de ce coefficient pour la résine B (0,12), alors qu'elle est toujours nettement inférieure à celle-ci dans le cas des autres cations fixés par les deux résines.

D'autre part, l'ion complexe $Ni(NH_3)_6^{2+}$ est le plus volumineux des ions essayés. Or, le nickel est le métal le mieux fixé par la résine B ($\alpha = 0,15$), et est mal fixé par la résine BC ($\alpha = 0,05$).

Par conséquent, il apparaît que, parmi les nombreuses variables dont dépendent les phénomènes d'échange d'ions, il faille considérer les données stériques relatives tant aux ions qui participent à l'échange qu'au polymère échangeur lui-même, dont la structure fine exerce une influence certaine sur la sélectivité.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) R. Lumbroso, *Thèse*, Paris, 1959.
(2) N. Guivetchi, *Thèse*, Paris, 1963.
(3) F. Ulmann et V. K. Brittner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 2539.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., rue Henry-Dunant, Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *La polymérisation du méthacrylate de méthyle provoquée par les métaux alcalino-terreux.* Note (*) de M. **Bernard François**, Mlle **Nicole Mayer**, MM. **Victor Sinn** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

Les métaux alcalino-terreux (Ba, Sr, Ca), obtenus sous une forme très finement divisée, par un procédé déjà publié, provoquent la polymérisation du méthacrylate de méthyle. La microstructure du polymère a été déterminée, en fonction de la nature du solvant et de la température. En milieu non polaire, à des températures moyennes, les triades isotactiques prédominent dans le cas du baryum. L'ensemble des résultats a été confronté avec les prévisions d'une théorie, selon laquelle l'orientation d'un nouveau motif de la chaîne en croissance ne dépend que de celle du dernier.

Nous avons étudié la polymérisation du méthacrylate de méthyle en utilisant comme promoteurs des suspensions de métaux alcalino-terreux préparées suivant une technique que nous avons précédemment décrite (1).

Nous nous limiterons ici à la description des structures des polymères obtenus lorsque certaines conditions varient : nature du métal alcalino-terreux, du solvant et de la température.

Technique de polymérisation. — Les polymérisations sont effectuées dans des autoclaves permettant une agitation puissante. Les solvants et les monomères sont purifiés suivant les méthodes classiques : distillations sur des dérivés organo-lithiens ou organo-sodiques et dégazage pour éliminer l'azote. La réserve de suspension métallique, titrée acidimétriquement, est assez stable pour qu'on puisse calculer le poids du métal utilisé, à partir du volume prélevé pour chaque essai.

La concentration en monomère est toujours de 10 % en volume, et celle du promoteur 10^{-2} at-g/l.

Une fois la polymérisation terminée, on dilue la solution, puis on la centrifuge pour éliminer le métal en suspension ainsi que le gel éventuellement formé. On précipite ensuite par du méthanol légèrement acidifié par de l'acide chlorhydrique.

Détermination de la stéréorégularité des polyméthacrylates. — La microstructure des polymères obtenus est déterminée en utilisant leur spectre de résonance magnétique nucléaire, suivant la méthode décrite par Bovey (2). Lorsque les masses moléculaires des produits sont très élevées, il est nécessaire de dégrader légèrement ceux-ci, de façon à obtenir les solutions assez concentrées mais peu visqueuses qui conviennent en R. M. N. Nous avons effectué cette dégradation en exposant à un rayonnement ultrasonore de forte puissance une solution benzénique du polymère.

Résultats. — Nous avons résumé dans le tableau I l'essentiel de nos résultats.

TABLEAU I.

Structures des polyméthacrylates de méthyle obtenus avec des métaux alcalino-terreux comme promoteur.

Solvant.	Métal.	Température (°C).	Nombres de triades pour 100. Iso.	Hétéro.	Syndio.
Toluène	Ba	—40	47	27	26
	»	—20	59	18	23
	»	16	63	21	16
	»	40	63	20	17
	Sr	25	39	26	34
	Ca	25	42	27	31
THF	Ba	—40	25	28	47
	»	25	43	24	33
	Sr	25	34	34	32
	Ca	25	33	36	31
HMPT	Ba	25	10	40	50
	Sr	25	13	39	48
	Ca	25	11	40	49
Toluène % + THF % :					
100 0	Ba	25	63	21	16
96 4	»	25	58	21	21
60 40	»	25	56	21	23
0 100	»	25	43	24	33
THF + ε-benzophénone	Ca	25	7	37	56
Toluène + ε-HMPT	Ba	25	13	38	49

Les conclusions suivantes s'en dégagent.

Remarquons tout d'abord que si l'on opère dans un milieu peu polaire comme le toluène, parmi les trois microstructures possibles, la disposition isotactique prédomine, notamment si le promoteur est le baryum. Dans le THF aucune des microstructures ne prédomine nettement. Par ailleurs, dans des conditions identiques, le pourcentage des structures isotactiques diminue lorsqu'on remplace comme promoteur le baryum par le strontium, puis par le calcium, tandis que le pourcentage des triades hétérotactiques augmente.

Nous avons effectué les polymérisations en solution dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), solvant de constante diélectrique et de moment dipolaire très élevés, qui dissout un peu les différents métaux que nous avons utilisés. Les polymères obtenus dans ces conditions présentent sensiblement la même microstructure quel que soit le métal utilisé. Le pourcentage de triades syndiotactiques atteint 50 % mais reste toutefois inférieur à celui qu'on obtient en utilisant comme promoteur les composés organo-alcalins en milieu polaire [(3), (4)].

Dans le cas où l'on utilise le baryum comme promoteur, et le toluène ou le THF comme solvants, il apparaît qu'un abaissement de la température de polymérisation diminue la fraction isotactique du polymère, et favorise les séquences syndiotactiques.

Discussion. — Pour aborder le mécanisme de la polymérisation du méthacrylate de méthyle par notre procédé, il peut être utile de comparer

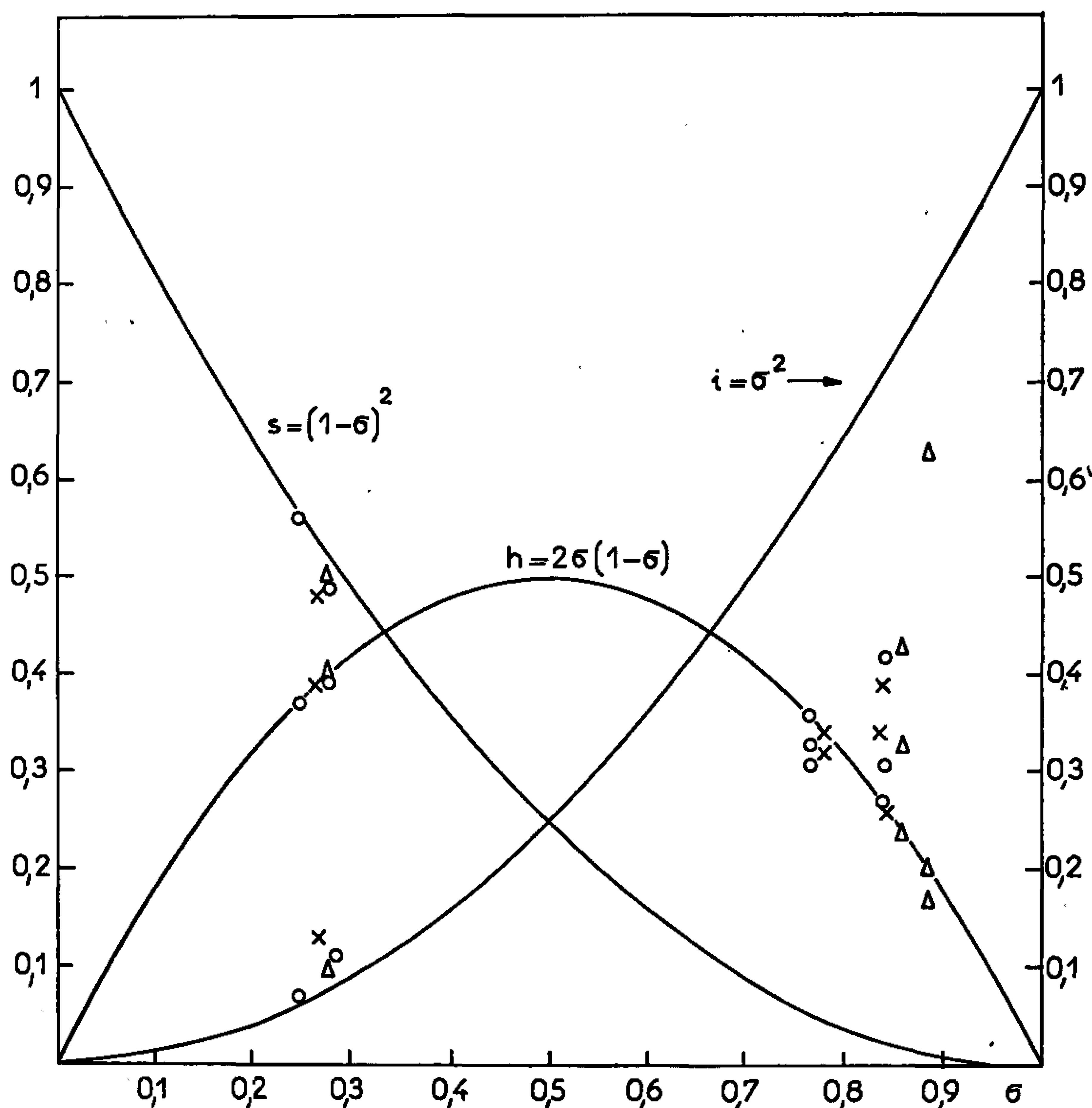


Fig. 2. — Répartition des résultats expérimentaux sur le diagramme de Bovey.
△ Baryum. × Strontium, ○ Calcium.

la microstructure des polymères obtenus aux prévisions de la théorie de Bovey. Celle-ci avait jusqu'ici été appliquée aux polymérisations provoquées par des dérivés des métaux alcalins. Elle repose sur l'hypothèse que c'est le dernier motif de la chaîne qui oriente l'addition suivante. Si l'on appelle alors σ la probabilité pour que le dernier motif monomère ait la même structure dans l'espace que le précédent (forme iso), on calcule facilement la probabilité des trois triades de motifs : isotactique, syndiotactique, hétérotactique. Elles sont respectivement σ^2, $(1-\sigma)^2$ et $2\sigma(1-\sigma)$.

En portant ces valeurs en ordonnées en fonction de σ, on a les courbes ci-avant (*fig.* 2). Si nos résultats s'accordaient parfaitement avec la théorie précédente, les pourcentages obtenus expérimentalement à partir d'un même échantillon pour les trois espèces de triades, placés chacun sur la courbe qui lui correspond, auraient la même abscisse σ. Pour apprécier l'écart avec la théorie il est commode de placer arbitrairement le pourcentage des triades hétérotactiques sur sa courbe puis de considérer les situations respectives des deux autres points, par rapport aux courbes auxquelles elles devraient appartenir.

Dans la partie gauche du diagramme on peut estimer qu'aux erreurs expérimentales près, les points se placent correctement. Il n'en est plus de même à droite. Ce comportement est analogue à celui qui a été observé dans le cas des polymérisations anioniques étudiées jusqu'à présent. Lorsque la teneur en séquences isotactiques devient prééminente, la distribution des enchaînements iso- ou syndiotactiques ne peut plus être considérée comme celle de Bernouilli. Selon D. Braun ([5]) la proportion d'isotactiques dans le cas de l'amorçage par les organo-alcalins, diminue lorsqu'on passe du lithium au sodium puis au potassium. Il semble qu'au contraire, dans le cas des alcalino-terreux, le phénomène inverse se produit lorsque les électropositivités croissent.

Nous pouvons en conclure que le mécanisme de ces polymérisations n'est pas identique à celui qui a été établi dans le cas des métaux alcalins. On peut également supposer qu'il existe deux mécanismes différents de croissance des chaînes, d'importance variable avec la nature du métal, et dont les résultats se superposent. Une étude en cours portant sur la cinétique des polymérisations provoquées par les alcalino-terreux permettra sans doute de le préciser.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

([1]) V. Sinn, B. François, N. Mayer et J. Parrod, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 541.

([2]) F. A. Bovey et G. V. D. Tiers, *J. Polymer Sc.*, 44, 1960, p. 173.

([3]) T. Tsuruta, T. Majimoto et Y. Nakayama, *Makromol. Chem.*, 90, 1966, p. 12.

([4]) D. L. Glusker, R. A. Gallucio et R. A. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 187.

([5]) D. Braun, M. Herner, U. Johnson et W. Kern, *Makromol. Chem.*, 51, 1962, p. 15.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Une nouvelle méthode d'approximation des intégrales de cœur tricentriques* (A^+, *bc*). *Application à quelques hydrocarbures conjugués.* Note (*) de M. **Marc Bénard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le problème du calcul des intégrales tricentriques qui interviennent dans les méthodes perfectionnées n'ayant pu être jusqu'à ce jour résolu exactement, diverses méthodes d'approximation ont été proposées. La plus ancienne et encore la plus employée est celle de Mulliken ([1]). Elle consiste à remplacer le produit

$$\Omega^{\alpha\ \beta}_{m\ n} = {}^{\alpha}_{A}\varphi_m\, {}^{\beta}_{B}\varphi_n,$$

où m et n représentent le type des orbitales considérées; α et β, les exposants respectifs des exponentielles entrant dans l'expression de ces orbitales, par la somme

$$\frac{1}{2} S_{AB} ({}^{\alpha}_{A}\varphi^2_m + {}^{\beta}_{B}\varphi^2_n)$$

dans laquelle S_{AB} est l'intégrale de recouvrement $\int {}^{\alpha}_{A}\varphi_m\, {}^{\beta}_{B}\varphi_n\, d\tau$.

Une formule beaucoup plus générale a été récemment proposée par J. Čižek ([2]). Elle consiste à poser

$$\Omega^{\alpha\ \beta}_{m\ n} \sim k_C\, {}^{\gamma}_{C}\varphi^2_r + k_D\, {}^{\delta}_{D}\varphi^2_r,$$

${}^{\gamma}_{C}\varphi_r$ et ${}^{\delta}_{D}\varphi_r$ étant des orbitales de nature convenable r, centrées respectivement aux points C et D de la droite AB. Les coefficients γ et δ et les constantes k_C et k_D sont déterminés de façon que l'expression proposée ait même moments unipolaire, dipolaire, quadrupolaire et octupolaire que le produit Ω initial.

Cette approximation conduit à de bien meilleurs résultats pour les intégrales biélectroniques que la formule de Mulliken ou même d'autres formules telles que celle de Mulligan. Aussi, nous a-t-il paru intéressant d'appliquer ce procédé de calcul aux intégrales de cœur tricentriques (A^+, *bc*) qu'on approximait jusqu'ici par la formule de Mulliken qui consistait à écrire :

$$(A^+, bc) \sim \frac{1}{2} S_{bc} [(A^+, b^2) + (A^+, c^2)].$$

Nous avons repris l'étude d'un certain nombre de molécules par la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée ([3]), en utilisant les deux modes de calcul pour nous rendre compte de l'effet de la correction apportée. Cependant, nous avons toujours utilisé l'approximation de Mulliken pour calculer les intégrales ayant une valeur inférieure à 0,1 eV, l'écart observé entre les deux méthodes devenant alors négligeable.

Nous avons utilisé pour le butadiène et le naphtalène la géométrie cohérente donnée par la méthode L. C. A. O. classique. Les distances interatomiques ont été déduites des indices de liaison par l'intermédiaire de la formule empirique proposée par A. Julg ([4])

$$d_{rs} = 1,520 - 0,190\, l_{rs},$$

les intégrales de liaison β_{rs} étant liées à la distance interatomique par la relation

$$\beta = \beta_0 \exp(6,785 - 5,079\, d_{rs}),$$

β_0 étant l'intégrale de liaison utilisée pour l'éthylène.

Le procédé a été conduit par itérations successives jusqu'à la convergence des distances.

Nous avons donc adopté les géométries suivantes, rapportées, pour le butadiène et le naphtalène, aux systèmes de numérotation couramment utilisés :

Benzène :

$$d = 1,396\ \text{Å};$$

Butadiène :

$$d_{1-2} = d_{3-4} = 1,336\ \text{Å},$$
$$d_{2-3} = 1,473\ \text{Å};$$

Naphtalène :

$$d_{1-2} = d_{3-4} = d_{5-6} = d_{7-8} = 1,367\ \text{Å},$$
$$d_{1-9} = d_{8-9} = d_{5-10} = d_{4-10} = 1,427\ \text{Å},$$
$$d_{2-3} = d_{6-7} = 1,425\ \text{Å},$$
$$d_{9-10} = 1,402\ \text{Å}.$$

Les indices de liaison issus du calcul permettent de retrouver les distances postulées à moins de 0,01 Å près. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

Dans le tableau I nous avons groupé les diverses intégrales (A^+, *bc*) relatives au *trans*-butadiène et au benzène, calculées dans les deux approximations.

TABLEAU I.

A^+, *bc*.	Mulliken (eV).	Čížek (eV).
	Butadiène.	
$(1^+, 23)$	1,438	1,360
$(1^+, 34)$	1,210	1,174
$(2^+, 34)$	1,730	1,666
$(2^+, 13)$	0,261	0,331
$(1^+, 24)$	0,197	0,168
	Benzène.	
$(1^+, 23)$	1,609	1,536
$(1^+, 34)$	1,215	1,220
$(1^+, 26)$	0,271	0,344
$(1^+, 35)$	0,180	0,189
$(1^+, 24)$	0,216	0,212

Le tableau II résume les valeurs des charges π obtenues pour le butadiène et le naphtalène.

TABLEAU II.

	Mulliken.	Čižek.
Butadiène.		
q_1	0,982	0,983
q_2	1,018	1,017
Naphtalène.		
q_1	0,991	0,996
q_2	0,996	0,993
q_9	1,026	1,022

Enfin, dans le tableau III sont indiquées les valeurs des premières transitions monoélectriques N → V pour les trois molécules étudiées, ainsi que l'énergie des transitions expérimentales [([5]), ([6])].

TABLEAU III.

	Mulliken (eV).	Čižek (eV).	Expérience (eV).
Benzène.			
B_{2u}	5,286	5,024	4,95
B_{1u}	5,296	5,034	–
E_{1u}	7,452	7,190	∼7,2
Butadiène.			
2 → 3	5,770	5,680	5,9
1 → 3	7,081	6,978	∼7,2
Naphtalène.			
5 → 6	5,242	5,083	4,6
4 → 6	5,595	5,460	5,7 (4 → 6 et 5 → 7)
5 → 7	5,890	5,616	
4 → 7	6,293	6,080	–

Les calculs ont été effectués par les ordinateurs du Centre de Calcul numérique de la Faculté des Sciences de Marseille.

Ces résultats montrent que l'approximation de Čižek apporte des modifications non négligeables aux caractéristiques moléculaires issues du calcul, en particulier aux énergies des transitions électroniques.

Dans le cas du benzène, l'accord avec l'expérience est nettement amélioré. Pour le butadiène par contre, il est légèrement moins bon qu'avec l'approximation de Mulliken, mais la modification est assez faible. En ce qui concerne le naphtalène, nous avons indiqué uniquement les transitions monoélectroniques théoriques. La proximité des niveaux excités nécessite l'intervention de l'interaction de configuration pour obtenir le spectre réel. Par exemple, les transitions 4 → 6 et 5 → 7, de symétrie identique, se combinent pour donner en fait la première transition B_{3u}, de très faible intensité, vers 4,9 eV d'après Mulliken, vers 4,7 d'après Čižek. Expéri-

mentalement, la position du maximum d'intensité correspondant est difficile à connaître, du fait que cette bande de faible intensité est partiellement masquée par une bande d'intensité moyenne. On peut cependant situer ce maximum vers 4,4-4,5 eV.

(*) Séance du 17 octobre 1966.

(1) R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 497.
(2) J. Čížek, *Mol. Phys.*, 6, 1963, p. 19.
(3) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
(4) A. Julg, *Tetrahedron*, 19, suppl. 2, 1963, p. 25.
(5) *Ultraviolet spectral Data*, American Petroleum Institute, Research Project 44, Seriai No. 1, 65, 87.
(6) H. Sponer et C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 646.

(Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Charges de liaison des composés organiques conjugués linéaires ou polycycliques.* Note (*) de MM. **Giuseppe Del Re** et **Simon Diner**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons défini une transformation unitaire d'une base χ d'orbitales atomiques dans une molécule, en une base d'orbitales de liaison équivalente à χ. Cette transformation est donnée par la matrice unitaire D, qui réalise la décomposition polaire ([2]) de la matrice B, exprimant les orbitales moléculaires des différentes liaisons, considérées comme des molécules diatomiques :

$$B = (BB^+)^{\frac{1}{2}} D, \qquad D = VW^+,$$

V et W étant les matrices unitaires qui diagonalisent BB^+ et B^+B respectivement. La matrice D est la matrice unitaire la plus proche de la matrice B au sens de la norme de Hilbert Schmidt. Les charges de liaison sont définies comme les éléments diagonaux de la matrice $D^+ (N-R) D$ où la matrice N est une matrice diagonale indiquant le nombre d'électrons (un ou deux) associés à chaque orbitale de la base et R est la matrice charges-indices de liaison obtenue par une méthode L. C. A. O. standard (par exemple la méthode de Hückel) employant la base χ.

La description d'une molécule par un diagramme de charges de liaison, accompagnant — et parfois remplaçant — le diagramme des indices de liaison, présente des avantages d'interprétation très importants ([3]); même lorsque les deux types de diagrammes sont en accord entre eux, des différences de l'ordre de 0,1 sur les charges de liaison reflètent des différences de l'ordre de 0,01 sur les indices de liaison; les mêmes considérations s'appliquent lorsqu'on remplace les indice de liaison par les populations de recouvrement de Mulliken. Par conséquent, il est intéressant de pouvoir représenter un calcul L. C. A. O. sur n'importe quelle molécule par un diagramme de charges de liaison. Malheureusement, le procédé mentionné ci-dessus n'est pas directement applicable au cas où le nombre de *liaisons chimiques* considérées (c'est-à-dire de liaisons figurées dans la formule chimique) n'est pas égal à celui des orbitales atomiques de la base, car la matrice B est dans ce cas rectangulaire et la décomposition polaire n'existe pas [malgré l'existence de la décomposition de Lanczos ([4])]. Ceci ne se produit pas si l'on considère en méthode L. C. A. O. toutes les liaisons d'une molécule et si l'on prend pour chaque atome un nombre d'orbitales égal à sa valence. Pourtant, dans des applications où l'on emploie une base restreinte, comme dans la méthode de Hückel, qui ne traite formellement que les électrons π, les difficultés en question subsistent. Il est alors nécessaire de remanier le modèle chimique par rapport auquel on veut interpréter les résultats des calculs d'orbitales moléculaires. Si l'on veut pré-

server autant que possible l'image fournie par le modèle initial, il faut se borner à compléter ou à restreindre la matrice B rectangulaire de ce modèle. Considérons successivement les deux cas possibles selon que le nombre de liaisons est plus petit ou plus grand que le nombre des orbitales atomiques de base. Nous nous placerons dans le cadre simple de la méthode de Hückel appliquée aux électrons π.

Dans le cas des chaînes linéaires il y a une liaison chimique de moins que d'orbitales atomiques. Il semble naturel de compléter la matrice B par une colonne de zéros, ce qui revient à introduire une liaison fictive à partir d'une *liaison chimique* inexistante. On obtient ainsi, en plus des orbitales de liaison essentiellement localisées sur les différentes liaisons chimiques, une orbitale complémentaire, qui en général ne correspond pas à une liaison chimique. Cette orbitale porte une charge voisine de + 1,0,

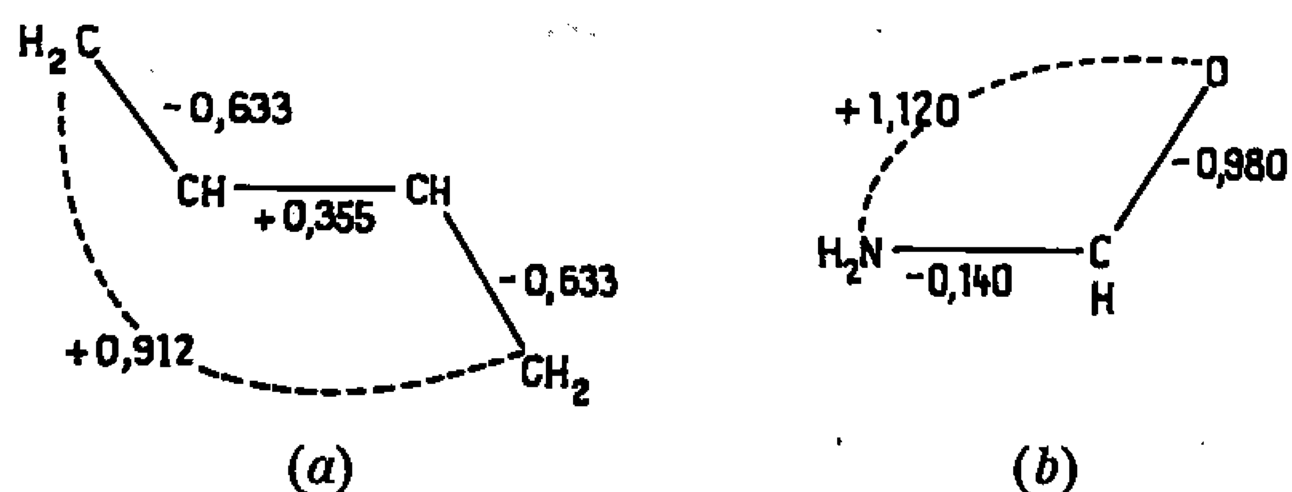


Fig. 1. — Charges nettes de liaison en méthode de Hückel.

ce qui d'après la définition même des charges de liaison, signifie qu'elle représente une liaison π ayant une population électronique très faible. L'introduction de cette orbitale n'a donc pratiquement pas d'influence sur le résultat de l'analyse de population. Illustrons ceci sur la butadiène où l'orbitale complémentaire ainsi introduite est

$$\varphi = 0,5\,X_1 - 0,5\,X_2 + 0,5\,X_3 - 0,5\,X_4.$$

La figure 1 (*a*) indique les charges nettes de liaison; on peut compléter l'interprétation des résultats en remarquant qu'une liaison benzénique porte une charge nulle et qu'une liaison C=C isolée porte une charge — 1,0.

Dans la figure 1 (*b*) nous donnons le diagramme obtenu pour la formamide par le même procédé; c'est un cas où une liaison porte une charge supérieure à + 1,0, ce qui est dû au fait qu'on a distribué quatre électrons sur trois liaisons (dont une fictive), entraînant pour chaque liaison, si elles étaient équivalentes, une population de 1,33 électron (charge nette nulle).

Dans le cas des composés conjugués polycycliques le nombre de liaisons chimiques est supérieur au nombre d'orbitales atomiques de la base. On peut compléter la matrice B par autant de lignes de zéros qu'il est nécessaire pour que son ordre soit égal au nombre de liaisons, ce qui revient à introduire des orbitales atomiques fictives. Quoique ce procédé conduise à des résultats intéressants, il n'est pas dépourvu de complications mathématiques et nous ne pouvons l'envisager dans le cadre de cette Note. Une autre solution du problème consiste à supprimer dans la matrice B autant de colonnes qu'il est nécessaire pour que son ordre soit

égal à la dimension de la base. Ce procédé exige qu'on puisse déterminer dans la formule chimique un certain nombre de liaisons considérées comme non essentielles pour l'interprétation des propriétés qu'on envisage. Considérons en particulier les composés à deux cycles. Il s'agit alors de chercher le composé conjugué, avec une liaison π en moins, ressemblant le plus au système π de la molécule donnée. Ce choix peut être fait selon les exigences des données qu'on s'efforce d'interpréter; mais on peut aussi trouver un critère théorique interne en faisant le choix de la liaison

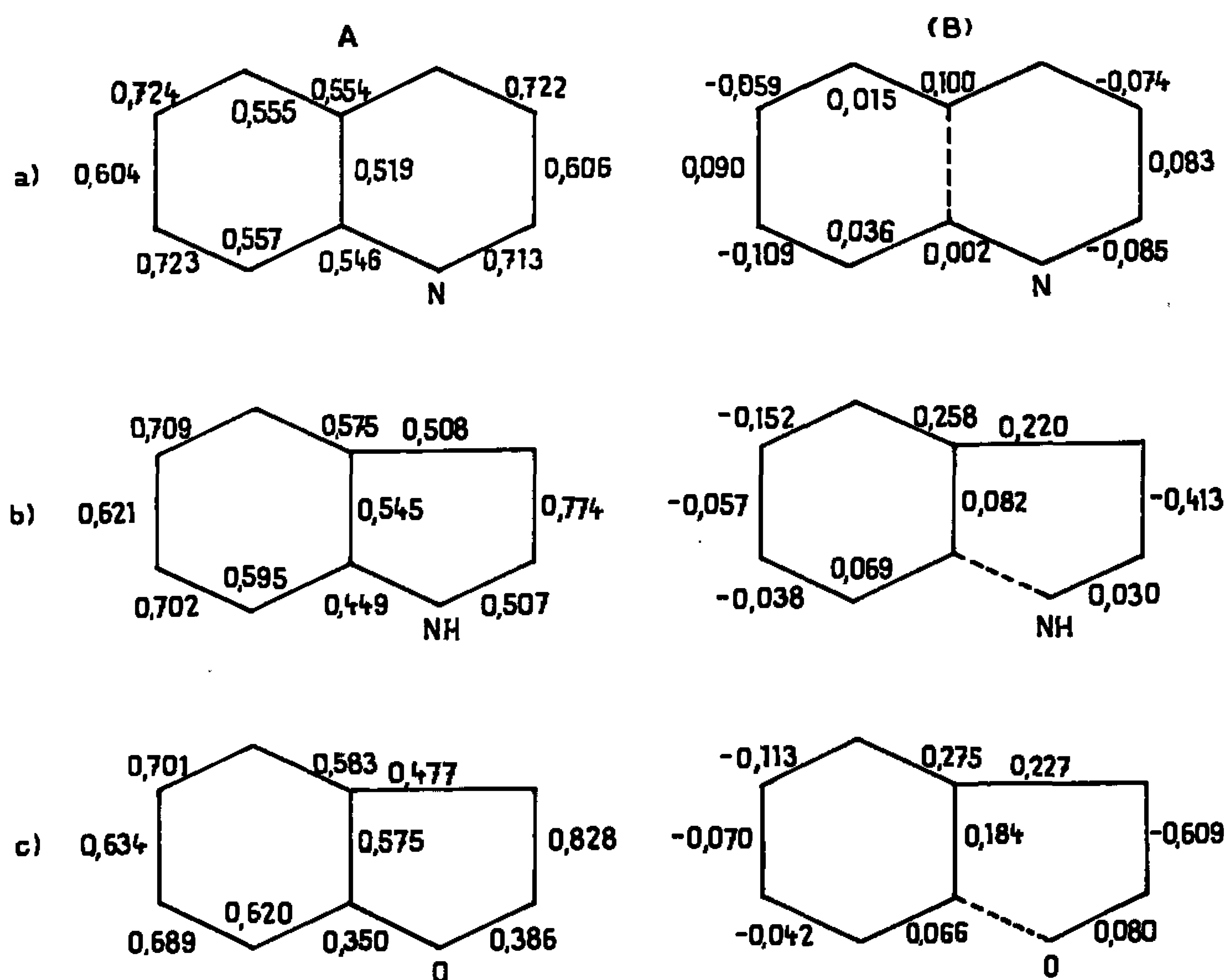


Fig. 2. — Indices de liaison (A)
et charges nettes de liaison (B) en méthode de Hückel.

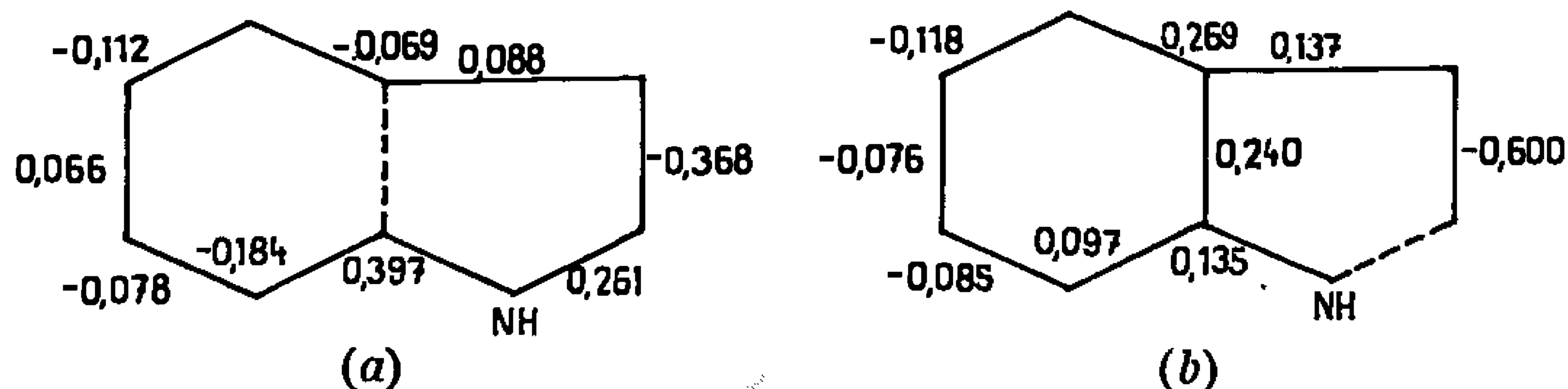
à supprimer d'après le diagramme d'indices de liaison de la molécule dans le même calcul. Ainsi, pour le naphtalène ou la quinoléine, on est amené à supprimer la liaison intérieure (*fig.* 2, *a*), choix d'autant plus raisonnable que dans ces composés cette liaison est très peu réactive. Mais ce n'est pas forcément cette liaison intérieure qu'il convient de supprimer dans tous les cas. Ainsi, dans l'indole et le benzofurane, il paraît préférable, selon des considérations chimiques, de supprimer la liaison entre l'hétéro-atome et le cycle benzénique; c'est par ailleurs la liaison à plus faible indice (*fig.* 2, *b* et *c*).

Évidemment, on peut envisager d'autres coupures comme celles donnant pour l'indole les diagrammes de la figure 3.

Ces diagrammes, qui peuvent s'avérer utiles dans des cas particuliers — [par exemple, le diagramme périphérique du type (*a*) pour l'ion positif de l'indole est probablement le plus indiqué pour discuter la fragmentation de cette molécule en spectrométrie de masse ([5])] — sont, au même titre

que les diagrammes qu'on pourrait obtenir en supprimant successivement les autres liaisons, des projections du même ensemble d'informations (la matrice charges-indices de liaison) sur les « sous-espaces » correspondant aux différentes formules obtenues par suppression d'une liaison.

Sans vouloir donner une discussion détaillée de la signification physico-chimique des diagrammes présentés ici, nous reproduisons dans la figure 4 les diagrammes correspondants du pyrrole et du furane. Ces diagrammes montrent comment les charges de liaison rendent compte de l'évolution



(*a*) (*b*)

Fig. 3. — Charges nettes de liaison en méthode de Hückel.



Fig. 4. — Charges nettes de liaison en méthode de Hückel.

de la conjugaison dans la chaîne carbonée lorsqu'on passe du pyrrole au furane et au butadiène, où le pont hétéroatomique est remplacé par la liaison fictive. Ils montrent aussi comment les différentes manières de supprimer une liaison dans les benzodérivés mettent en évidence les variations de structure du cycle pentagonal par rapport à l'hétérocycle simple isolé.

Pour conclure, nous attirons l'attention sur un détail mathématique. Dans des composés comme le naphtalène ou le benzanthracène, les matrices BB^+ et B^+B ont des valeurs propres dégénérées non nulles. Par conséquent, pour appliquer notre procédé, il est indiqué de déterminer la véritable matrice D par un procédé limite qui consiste à remplacer n'importe lequel des éléments diagonaux nuls, au zéro d'énergie près, de l'hamiltonien de départ par une quantité δ tendant vers zéro. Pour $\delta = 0{,}001$ les charges de liaisons sont constantes au troisième chiffre décimal près.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

(1) G. Del Re et S. Diner, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5115.
(2) F. Gantmacher, *Théorie des matrices*, Dunod, Paris, 1966.
(3) S. Diner, G. Del Re et G. B. Pullman, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 826.
(4) C. Lanczos, *Amer. Math. Monthly*, 65, 1958, p. 665.
(5) H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Interpretation of mass spectra of organic compounds*, Holden Day, San Francisco, 1964.

(*Gruppo Chimica Teorica del C. N. R., via Serchio* 9, *Roma*
et *Institut de Biologie physicochimique*, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Application de la fonction d'acidité* H_M *à la mesure de très faibles acidités dans le méthanol.* Note (*) de MM. **François Millot, François Terrier** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acidité très faible des semicarbazones et phénylhydrazones des nitroaldéhydes aromatiques ainsi que de quelques nitroanilines substituées a pu être mesurée dans le méthanol anhydre en utilisant la fonction H_M.

Ces dernières années, la recherche de milieux fortement alcalins a incité quelques auteurs à étudier les solutions des trois méthoxydes alcalins dans le méthanol (Li^+, Na^+, K^+).

Schaal, Lambert et Peuré [(1), (2)], Ridd et O'Ferrall (3), à l'aide d'une méthode spectrophotométrique basée sur des indicateurs colorés protoniques, définissent une fonction d'acidité H_M relative à ces milieux. Toutefois, la fonction d'acidité décrite se limitait à un degré d'alcalinité voisin de 19, par suite de l'impossibilité d'une détermination précise des coefficients d'absorption ionique en milieu concentré. Récemment un procédé de calcul a résolu cette difficulté (4) et a permis la prolongation de la fonction d'acidité H_M jusqu'à son niveau le plus élevé. Simultanément, l'apparition de différences dans le comportement d'un même indicateur dans les méthoxydes de sodium et de potassium au-dessus d'une concentration voisine de 2 M, la nécessité de définir une autre fonction J_M pour les indicateurs antibasiques dans le méthoxyde de sodium [(5), (6)], ont rendu indispensable d'élargir le domaine d'application de la fonction d'acidité à un plus grand nombre d'indicateurs. Les résultats ci-dessous répondent à cette nécessité et concernent divers indicateurs de type protonique.

Semicarbazones. — Nous avons étudié les semicarbazones des ortho-, méta- et paranitrobenzaldéhydes et de la dinitro-2.4 benzaldéhyde, car tous ces composés présentent un équilibre acide-base très stable et parfaitement réversible. La position du groupement $—NO_2$ dans les isomères mononitrés n'a, comme on pouvait s'y attendre, que peu d'influence sur les valeurs des constantes d'acidité. Ces dernières sont déterminées à l'aide du procédé de calcul déjà décrit (4) et malgré la structure différente de cette nouvelle série d'indicateurs relativement à ceux utilisés pour la détermination de H_M, les résultats des diverses mesures effectuées à 20°C dans les méthoxydes de sodium et de potassium concordent parfaitement. Le tableau I *a* résume les mesures obtenues à $\lambda = 4\,200$ Å dans le méthoxyde de potassium pour la semicarbazone de l'isomère paranitré et la figure 1 illustre l'extrapolation correspondante. Le tableau I *b* donne les valeurs des pK_a de cette série d'acides faibles.

TABLEAU I *a*.

b_{CH_3OK}.	H_M.	h_M.	$10^5/\varepsilon - \varepsilon_m$.
0,22.....	16,40	40 .10⁻¹⁸	21
0,28.....	16,54	28,8 »	16,8
0,385....	16,73	18,6 »	12,95
0,47.....	16,85	14,1 »	11,15
0,60.....	17,02	9,5 »	9,35
0,71.....	17,15	7,1 »	8,4
0,83.....	17,29	5,12 »	7,7
0,93.....	17,40	4 »	7,25
1,01.....	17,52	3 »	7,05
1,13.....	17,67	2,14 »	6,73
1,23.....	17,80	1,58 »	6,5

TABLEAU I *b*.

Semicarbazones.	pK_{CH_3OH}
Paranitrobenzaldéhyde...	16,78
Orthonitrobenzaldéhyde..	16,93
Métanitrobenzaldéhyde...	16,97
2.4-dinitrobenzaldéhyde...	15,94

PHÉNYLHYDRAZONES. — Dans cette série, un grand nombre de nitro-4 et dinitro-2.4 phénylhydrazones de divers aldéhydes a déjà été étudié, notamment par Gadet [7]. Toutes les constantes thermodynamiques de

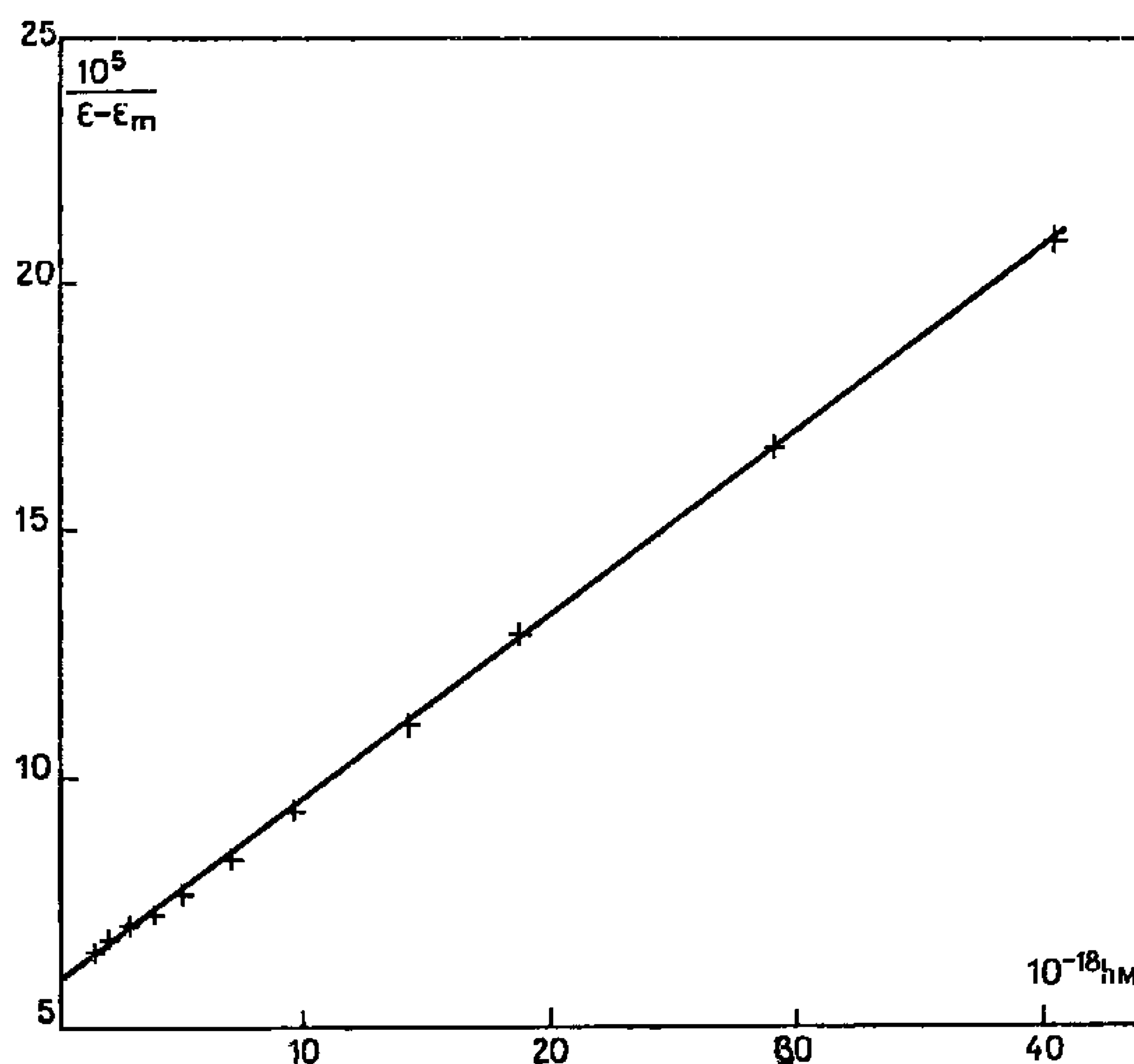


Fig. 1.

ces indicateurs se situaient dans un domaine relativement étroit. Les phénylhydrazones des nitroaldéhydes aromatiques, sauf pour la dinitro-2.4 benzaldéhyde, sont des acides beaucoup plus faibles et dont le pK est fortement influencé par la position du groupe NO_2. La dégradation relativement rapide en milieu concentré de ces indicateurs a compliqué la détermination des constantes d'acidité et le coefficient d'absorption ionique à une concentration donnée a été obtenu en suivant la cinétique de cette dégradation et en extrapolant au temps zéro; ces difficultés n'ont pas diminué la précision des mesures, car les courbes $10^5/\varepsilon - \varepsilon_m = f(h_M)$ sont normales pour chaque indicateur. Le tableau II *a* donne les résultats

des mesures effectuées à $\lambda = 6600$ Å dans le méthoxyde de potassium pour l'isomère paranitré et le tableau II *b* les pK_a de ce groupe d'indicateurs.

TABLEAU II *a*.

b_{CH_3OK}.	H_M.	h_M.	$10^5/\varepsilon$.
3,18.....	20,21	61,7 $.10^{-22}$	11,8
3,5......	20,60	25,1 »	7,55
3,7......	20,84	14,4 »	5,8
3,9......	21,09	8,1 »	4,85
4,09.....	21,32	4,8 »	4,12
4,26.....	21,53	2,95 »	3,68
4,45.....	21,76	1,74 »	3,52
4,52.....	21,85	1,41 »	3,34

TABLEAU II *b*.

Phénylhydrazones.	pK_{CH_3OH}
2.4-dinitrobenzaldéhyde...	16,56
Paranitrobenzaldéhyde...	20,81
Orthonitrobenzaldéhyde...	21,20
Métanitrobenzaldéhyde...	22,09

NITRANILINES SUBSTITUÉES. — Comme pour l'ortho- et la paranitraniline utilisées lors de la détermination de H_M (4), leurs homologues substitués

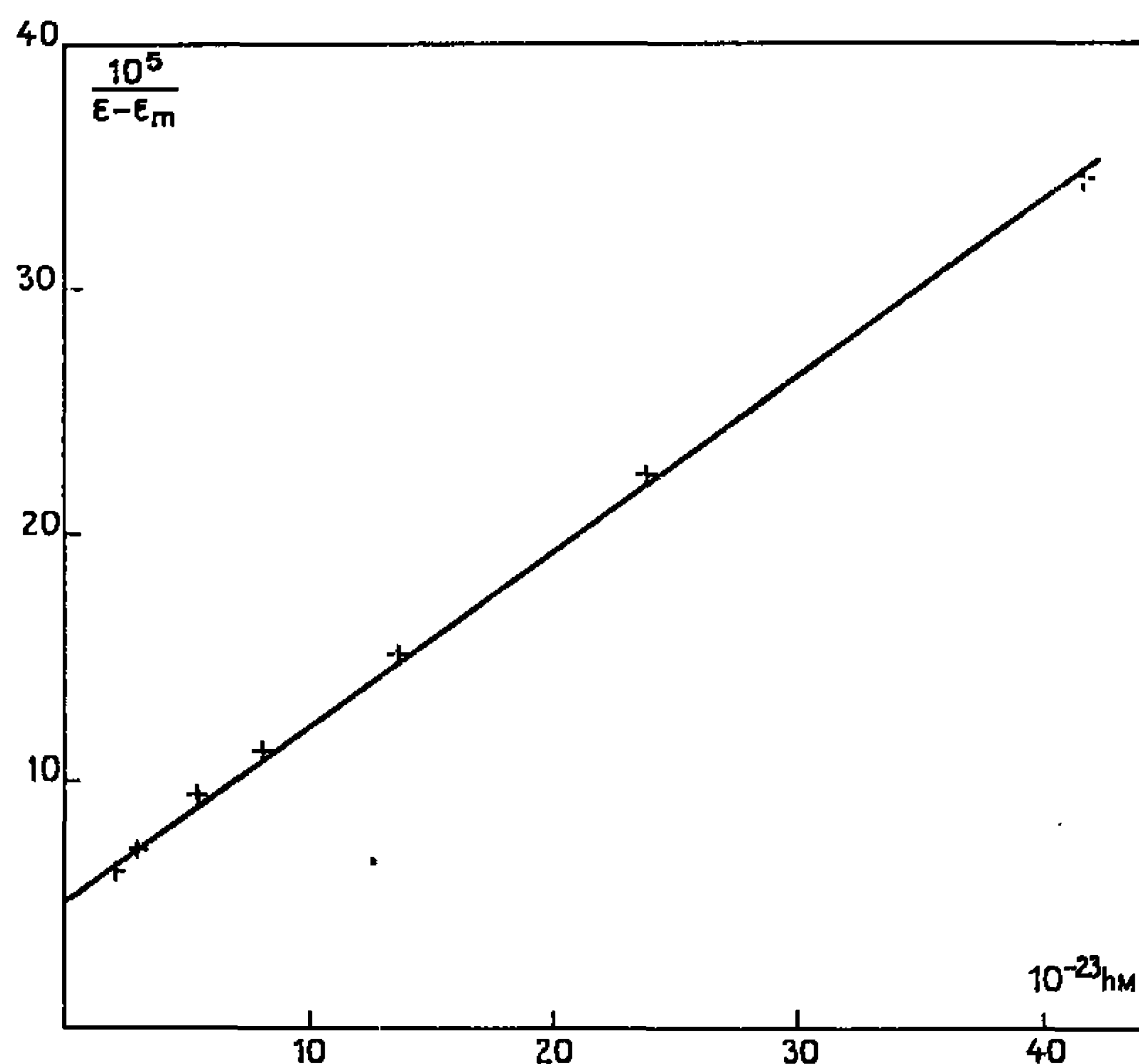


Fig. 2.

présentent un spectre moléculaire sujet à de très importants effets de milieu en solution concentrée. De plus, cet effet est particulièrement gênant dans le cas des diverses orthonitranilines pour lesquelles la différence de spectres entre les formes moléculaire et ionique est relativement faible. Aussi a-t-il été tenu compte soigneusement de la valeur de ε_m en milieu concentré; les mesures ont été répétées dans des domaines relativement restreints pour permettre une extrapolation précise. Le tableau III *a* résume les résultats obtenus pour la méthyl-2 nitro-4 aniline à $\lambda = 4500$ Å ($\varepsilon_m = 1.400$) dans le méthoxyde de potassium, tableau auquel correspond la figure 2. Le tableau III *b* fournit les valeurs des divers pK_a.

Remarque. — La méthyl-4 nitro-2 aniline possède l'acidité la plus faible mesurée jusqu'à présent dans le méthanol.

TABLEAU III *a*.

b_{CH_3OK}.	H_M.	h_M.	$10/\varepsilon - \varepsilon_m$.
4,13.....	21,38	41,7 . 10^{-23}	34,5
4,32.....	21,62	24 »	22,4
4,51.....	21,86	13,8 »	15
4,71.....	22,09	8,13 »	11,2
4,85.....	22,26	5,5 »	9,35
5,05.....	22,51	3,09 »	7,2
5,18.....	22,67	2,14 »	6,35

TABLEAU III *b*.

Indicateur.	pK_{CH_3OH}
Chloro-4 nitro-2 aniline...	21,35
Méthoxy-4 nitro-2 aniline...	20,91
Méthyl-4 nitro-2 aniline...	22,56
Chloro-2 nitro-4 aniline...	20,86
Méthoxy-2 nitro-4 aniline...	21,40
Méthyl-2 nitro-4 aniline...	22,16

En conclusion, contrairement aux milieux acides où de récents travaux [8] ont mis en évidence l'importance de différences, même faibles, dans la structure des indicateurs utilisés pour la détermination des fonctions d'acidité, il semble que dans les méthoxydes, le choix soit relativement plus large à l'intérieur d'un même genre d'ionisation. Les résultats ci-dessus confirment les valeurs de la fonction H_M dont la détermination s'avère très utile à des fins cinétiques.

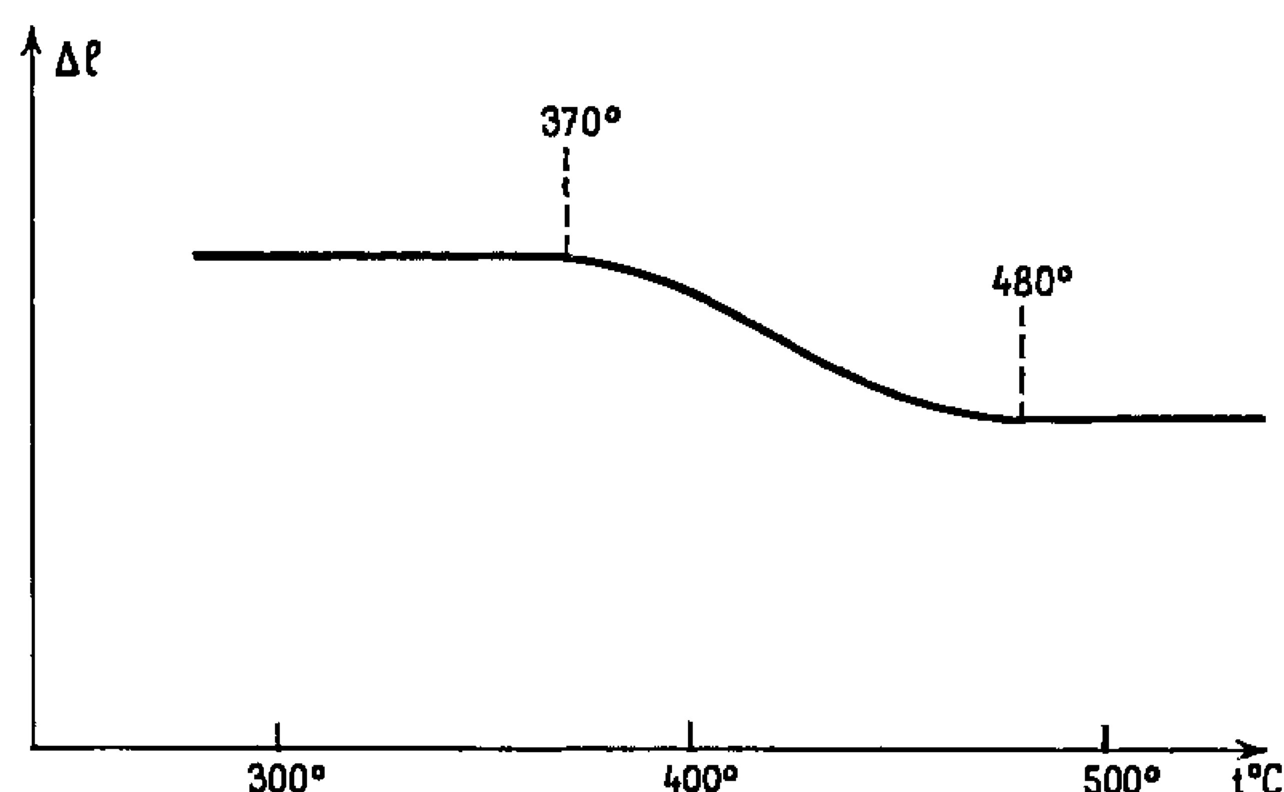
(*) Séance du 28 novembre 1966.
(1) R. SCHAAL et G. LAMBERT, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 1164.
(2) F. PEURÉ et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2636.
(3) R. A. MORE, O'FERRALL et J. H. RIDD, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5030.
(4) F. TERRIER et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5567.
(5) F. TERRIER et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 476.
(6) C. H. ROCHESTER, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2404.
(7) R. SCHAAL et C. GADET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2154.
(8) M. J. JORGENSON et D. J. HARTTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 878.

(Laboratoire de Chimie IV, E. N. S. C. P.,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les fluorures doubles de chrome bivalent de potassium ou de rubidium.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Cousseins** et **Ariel de Kozak**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les fluorures doubles suivants ont été préparés : $KCrF_3$, $RbCrF_3$; seul $KCrF_3$ était connu. $KCrF_3$ et $RbCrF_3$ sont quadratiques. Les paramètres de $RbCrF_3$ impliquent une molécule par maille, tandis qu'on doit prendre une maille plus grande, à quatre molécules, pour pouvoir indexer $KCrF_3$. Une transformation polymorphique a été mise en évidence pour ce dernier, la variété haute température est cubique type pérovskite.

Les composés $KCrF_3$ et $RbCrF_3$ sont obtenus en ajoutant de l'acétate de chrome bivalent à une solution de fluorure alcalin. La réaction est rapide. De l'acide fluorhydrique dilué est ajouté pour dissoudre un éventuel excès d'acétate de chrome. La phase solide obtenue est lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis est dosée par analyse chimique.



Sur le spectre de diffraction X de $KCrF_3$ apparaît systématiquement une raie ($d = 2,56$ Å) qui ne peut pas s'indexer avec les paramètres de la maille quadratique simple [(1), (2)]. En se basant sur la détermination de la structure d'un composé analogue : $KCuF_3$ [(3), (4)], on constate que l'indexation n'est possible dans le système quadratique qu'en prenant une maille plus grande telle que $a = a_0 \sqrt{2}$ et $c = 2c_0$, a_0 et c_0 étant les paramètres de la maille quadratique simple. Nous avons obtenu $a = 6,04 \pm 0,006$ Å et $c = 8,01 \pm 0,006$ Å. La densité de $KCrF_3$, 3,339, mesurée dans du xylène à 25°C, correspond à quatre molécules par maille.

Nous n'avons pas observé de raies correspondant à une structure « large » avec $RbCrF_3$. Celui-ci peut s'indexer avec les paramètres de la maille quadratique simple. On obtient $a = 4,347 \pm 0,002$ Å et $c = 4,043 \pm 0,002$ Å.

La densité expérimentale, 4,00, correspond sensiblement à une molécule par maille.

Le tableau suivant donne les distances interréticulaires mesurées sur les spectres de poudre de $KCrF_3$ et $RbCrF_3$ et celles calculées à partir des indexations proposées :

$KCrF_3$.				$RbCrF_3$.			
$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h, k, l.$	I.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h, k, l.$	I.
4,267	4,273	1 1 0	33	3,073	3,074	1 1 0	52
4,004	4,006	0 0 2	7	2,961	2,961	1 0 1	100
3,017	3,021	2 0 0	62	2,445	2,447	1 1 1	25
2,921	2,923	1 1 2	100	2,172	2,173	2 0 0	40
2,561	2,561	2 1 1	2	2,023	2,022	0 0 2	15
2,414	2,412	2 0 2	18	1,752	1,752	2 1 1	22
2,135	2,136	2 2 0	72	1,691	1,689	1 1 2	11
2,004	2,003	0 0 4	24	1,537	1,537	2 2 0	5
1,910	1,911	3 1 0	4	1,482	1,480	2 0 2	12
1,886	1,885	2 2 2	3	1,375	1,375	3 1 0	3
1,816	1,814	1 1 4	2	1,364	1,364	3 0 1	3
1,725	1,725	3 1 2	29	1,302	1,301	3 1 1	2
1,671	1,670	2 0 4	10	1,289	1,287	1 0 3	2
1,511	1,511	4 0 0	12	1,224	1,223	2 2 2	3
1,462	1,461	2 2 4	20	1,156	1,155	3 2 1	3
1,426	1,424	3 3 0	1	1,138	1,137	3 1 2	2
1,415	1,414	4 0 2	1	1,109	1,108	2 1 3	2
1,384	1,383	3 1 4	2	1,021	1,020	4 1 1	1
1,352	1,351	4 2 0	5				
1,343	1,342	3 3 2	5				
1,281	1,280	4 2 2	1				
1,276	1,275	1 1 6	2				
1,208	1,206	4 0 4	7				
1,138	1,136	5 1 2	5				
1,121	1,120	4 2 4	4				
1,096	1,095	3 1 6	3				
1,069	1,068	4 4 0	2				
1,021	1,020	5 1 4	1				

En chauffant à 500°C pendant plusieurs heures, $KCrF_3$ quadratique devient cubique type perovskite avec comme paramètre : $a = 4,158 \pm 0,004$ Å. Cette transformation polymorphique a été suivie par dilatométrie (*fig.*). Un barreau de $KCrF_3$ chauffé à 300°C/h sous courant d'argon se contracte à partir de 370°C. L'étendue relativement grande du domaine de température où la contraction se produit semble indiquer que la réaction est lente dans ce domaine, ce qui est vérifié par analyse radiocristallographique. La température du début de la transformation a été confirmée par analyse thermique différentielle. L'effet thermique de cette transformation est très faible mais a pu être mis en évidence en prenant comme produit de référence la variété haute température. La den-

sité expérimentale de $KCrF_3$ cubique, 3,392, implique une molécule par maille. L'augmentation de la densité de $KCrF_3$ après transformation confirme donc bien la contraction observée par dilatométrie. Voici le spectre X de $KCrF_3$ cubique :

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	h, k, l.	I.
4,152	4,188	1 0 0	25	1,201	1,200	2 2 2	4
2,936	2,940	1 1 0	100	1,153	1,153	3 2 0	1
2,399	2,400	1 1 1	10	1,112	1,111	3 2 1	6
2,076	2,079	2 0 0	63	1,040	1,039	4 0 0	2
1,859	1,859	2 1 0	8	1,008	1,008	{ 4 1 0 / 3 2 2 }	1
1,697	1,697	2 1 1	22				
1,470	1,470	2 2 0	17	0,981	0,980	{ 4 1 1 / 3 3 0 }	4
1,386	1,386	{ 2 2 1 / 3 0 0 }	2	0,931	0,931	4 2 0	5
1,315	1,315	3 1 0	6	0,887	0,886	3 3 2	2

$KCrF_3$ quadratique n'a pu être obtenu en chauffant $KCrF_3$ cubique à diverses températures inférieures à 370° : la transformation semble donc irréversible.

(*) Séance du 28 novembre 1966.

(1) A. J. Edwards et R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 4126.
(2) K. Knox, *Acta Cristallogr.*, 14, 1961, p. 583.
(3) A. Okazaki et Y. Suemune, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 176.
(4) W. Rudorff, G. Lincke et D. Babel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 320, 1963, p. 150.

(*Laboratoire de Chimie minérale à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouvelles perowskites ternaires du type* M_2ABO_6. Note (*) de MM. **Christian Chauvel**, **Jean-Claude Bernier** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Quatre nouvelles perowskites de formule $M_2^{+2}V^{+3}M^{+5}O_6$, où M^{+5} = Nb ou Ta et M^{+2} = Sr ou Ba, ont été préparées. Elles cristallisent dans le système cubique. Les préparations, paramètre et états d'oxydation sont discutés.

Dans une Note précédente (1), nous avons relaté la préparation et l'étude de deux perowskites du type $M_2^{+2}V^{+3}M^{+5}O_6$, où l'alcalinoterreux était le calcium. Ce sont les résultats concernant des phases analogues où le baryum et le strontium jouent le rôle du calcium qui seront exposés ici.

La préparation de ces composés a été effectuée par diffusion à l'état solide, en milieu non oxydant vis-à-vis de V^{+3}. Il est théoriquement possible de partir du simple mélange des oxydes élémentaires Nb_2O_5 ou Ta_2O_5, V_2O_3, SrO ou BaO. Mais, il s'avère que les composés du type $M_4^{+2}A_2^{+5}O_9$, comme $Ba_4Nb_2O_9$, peuvent se former en même temps que la perowskite et sont parfois plus stables que cette dernière : dans certaines conditions, cette phase parasite se développe préférentiellement et ne disparaît pas, même après un recuit prolongé. C'est pourquoi nous avons été amenés à envisager les réactions suivantes :

TABLEAU I.

Méthode de préparation.	Atmosphère.	*t* (°C).	Résultats.
$A_2O_5 + V_2O_3 + 4SrO$	Vide ou argon	≥ 1200	Réaction lente, présence de phases parasites
$AVO_4 + 2SrO$	»	1200	Perowskite pure aux rayons X après 3 jours de recuit
$A_2Ba_4O_9 + V_2O_3$	»	≈ 1500	Présence de la phase parasite $Ba_4A_2O_9$ même après un recuit prolongé
$AVO_4 + 2M(COO)_2, H_2O$ ...	Hydrogène	≤ 1200	Phase perowskite pure après 48 h

L'examen de ce tableau montre que la préparation effectuée sous hydrogène se révèle la plus sûre, et c'est elle qui a finalement été retenue.

Les clichés de diffraction X réalisée sur les phases pures sont caractéristiques d'une structure perowskite à maille élémentaire cubique, de groupe d'espace P*m* 3 *m*. Les mesures de densité confirment que le motif correspond à un demi-groupe M_2AVO_6. Les paramètres ont été mesurés au diffractomètre Philips en utilisant la radiation K du cuivre. Le tableau ci-dessous présente quelques résultats comparatifs concernant les para-

mètres de composés obtenus à partir de préparations différentes et refroidis lentement jusqu'à la température ordinaire, (environ 100° par heure.)

TABLEAU II.

Composés.	Conditions de préparation. Vide 1300°. Durée 48 h.	Hydrogène 1175°. 2×24 h.	48 h.	72 h.
Sr_2NbVO_6	3,955	–	–	3,965
Sr_2TaVO_6	3,957	–	–	3,968
Ba_2NbVO_6	–	4,052	4,050	4,051
Ba_2TaVO_6	–	4,055	4,052	4,053

Ce tableau met en évidence une différence relativement importante entre les paramètres des oxydes au strontium préparés suivant deux réactions différentes. Une oxydation partielle de l'ion V^{+3} dans les composés préparés sous vide ou sous argon pourrait être envisagée : dans le produit final de formule Sr_2AVO_{6+x}, une partie du vanadium serait à un état d'oxydation supérieur à 3. Le paramètre d'une telle perowskite peut être approximativement calculé. Poix [(2), (3)] a établi la relation

$$a = \frac{1}{1,207}\left(\frac{\alpha_{III} + \alpha_V}{2} + \beta_{II}\right), \tag{1}$$

où :

α_V est la distance caractéristique ($A^{+5} - O$) en coordinence 6;
α_{III} est la distance caractéristique ($V^{+3} - O$) en coordinence 6;
β_{II} est la distance caractéristique ($M^{+2} - O$) en coordinence 12.

Le calcul mené avec la distance $V^{+3} - O = 2,022$ Å donne $a = 3,97$ Å pour Sr_2NbVO_6. Mais s'il y a oxydation, ce n'est plus la distance $V^{+3} - O$ qu'il faut envisager, mais $V^{+4} - O$ et même $V^{+5} - O$, c'est-à-dire respectivement 1,892 et 1,765 Å au lieu de 2,022 Å. Il en résulte qu'une oxydation partielle de l'ion vanadium qui pourrait ne pas provoquer l'apparition de raies nouvelles, se traduirait par une diminution du paramètre de la maille. Cette variation s'exprime par

$$da = -0.1\,\frac{[V^{+5}]}{[V^{+5}] + [V^{+3}]}. \tag{2}$$

Cette formule n'est valable qu'en première approximation et ne peut rendre compte qu'en partie de la diminution paramétrique observée. En effet, un calcul rigoureux devrait faire intervenir un certain nombre de lacunes. Cependant, la formule (2) montre bien qu'une oxydation de l'ion vanadium abaisse la valeur du paramètre.

Les paramètres calculés grâce à la formule (1), les paramètres expérimentaux, le facteur de tolérance de Goldschmidt ainsi que les densités

observées et calculées sont groupés dans le tableau III qui résume nos résultats sur ces oxydes mixtes

TABLEAU III.

Formule.	Facteur de Goldschmidt.	Paramètre calculé (Å).	Paramètre expérimental.	d calc.	d exp.
Sr_2NbVO_6....	0,97	$3,97_0 \mp 0,01$	$3,965 \mp 0,002$	5,53	$5,42 \mp 0,05$
Sr_2TaVO_6....	0,97	$3,97_1 \mp 0,01$	$3,967_5 \mp 0,002$	6,69	6,60 »
Ba_2NbVO_6....	1,01	$4,06_2 \mp 0,01$	$4,050_5 \mp 0,002$	6,43	6,35 »
Ba_2TaVO_6....	1,01	$4,06_3 \mp 0,01$	$4,053 \mp 0,002$	7,51	7,39 »

Le bon accord entre paramètres calculés et expérimentaux permet de penser qu'on a effectivement les états d'oxydation proposés plus haut, soit M^{+2}, V^{+3}, A^{+5}.

Plusieurs remarques peuvent être faites au sujet des résultats obtenus.

Le facteur de tolérance de Goldschmidt, calculé selon la formule donnée par Poix ([4]), indique que pour les composés au baryum, pourrait se produire une légère déformation quadratique. Nos conditions opératoires n'ont pas permis de l'observer, mais d'autres conditions de recuit ou de refroidissement pourront peut-être bien la faire apparaître.

La formule $M_2^{+2} A^{+4} V^{+4} O_6$ correspondant à l'échange de valence $A^{+5} + V^{+3} = A^{+4} + V^{+4}$ n'est pas impossible : l'imprécision sur les distances Nb^{+4} — O et Ta^{+4} — O en coordinence 6 ne permet pas de calculer le paramètre avec une suffisante approximation dans ce cas. Seule l'étude de la susceptibilité paramagnétique qui est en cours, pourra apporter une certitude à ce sujet, comme elle pourra préciser si certains modes de préparation entraînent une oxydation partielle du vanadium, le remplacement d'un ion porteur V^{+3} par un ion diamagnétique V^{+5} devant se traduire par une variation notable de la valeur de la constante de Curie.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

([1]) C. CHAUVEL, J.-C. BERNIER et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1424.
([2]) P. POIX, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4761.
([3]) P. POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1085-1087.
([4]) P. POIX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 2, 1966, p. 763.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Bât. 465, *Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude à haute température des oxydes de praséodyme à partir de mesures de conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.* Note (*) de MM. **Yves Wilbert**, **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des variations isothermes de la résistance électrique des oxydes de praséodyme à haute température permet de définir les domaines de stabilité de l'oxyde hexagonal $PrO_{1,5}$ et de l'oxyde cubique non stœchiométrique PrO_x ($1,600 \leq x \leq 1,714$). La variation de la résistance R_x de cet oxyde PrO_x suit la loi $1/R_x - 1/R_{1,6} = K(x - 1,6)$. ($R_{1,6}$ est la résistance de l'oxyde limite $PrO_{1,6}$.)

Les oxydes de praséodyme sont des composés non stœchiométriques de formule générale PrO_x avec x variable.

A haute température, la conductivité électrique de ces oxydes semi-conducteurs est essentiellement fonction de leur composition chimique, donc des facteurs de l'équilibre : pression d'oxygène et température. Différentes techniques, mises au point au laboratoire, ont permis l'étude des variations isothermes de la conductivité électrique des diverses phases du système praséodyme-oxygène, en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre :

— les valeurs relatives de la conductivité sont déduites des mesures de la résistance électrique d'une pellicule polycristalline d'oxyde déposée sur un support inerte en glucine [(1) à (4)];

— les équilibres entre l'oxyde et les différentes pressions partielles d'oxygène sont réalisés dans deux types d'appareils mis au point par nous-mêmes; dans le premier, les gaz circulent en circuit fermé (5), dans le second, la pression partielle d'oxygène est stabilisée par un système de régulation automatique (6). Dans les deux types d'appareils, le dosage des pressions partielles d'oxygène utilise les propriétés de la résistance électrique d'un fil d'oxyde de cobalt à 1000°C; il permet l'analyse continue de pressions d'oxygène comprises entre 1 et 10^{-12} atm.

Les diverses phases du système praséodyme-oxygène, stables dans les domaines de températures et de pressions d'oxygène considérées ($800 \leq t^{\circ}C \leq 1200$) et ($p_{O_2} \leq 1$ atm) sont repérées par analyse aux rayons X d'échantillons trempés. Nos résultats, en accord avec les précédentes déterminations [(8) à (10)] confirment l'existence de deux phases :

— une phase hexagonale ($a = 3,859$ Å, $c = 6,008$ Å) de formule $PrO_{1,5}$ (Pr_2O_3) stœchiométrique;

— une phase de composition variable qui s'étend de $PrO_{1,600}$ (Pr_5O_8) à $PrO_{1,714}$ (Pr_7O_{12}). Cette phase se déforme de façon continue entre les deux limites de composition : elle évolue de la structure cubique centrée

(a = 11,05 Å) pour x = 1,60 à une structure rhomboédrique pseudo-cubique centrée (a = 11,02 Å, β = 89°40) pour x = 1,714.

Les résultats expérimentaux, représentés dans la figure 1, montrent que les deux phases se comportent comme des semi-conducteurs de type p. Les discontinuités des isothermes correspondent à l'équilibre $PrO_{1,6} \rightleftarrows PrO_{1,5}$; leurs abscisses définissent à chaque température les pressions partielles d'oxygène de la transformation oxyde cubique-oxyde hexagonal. Les

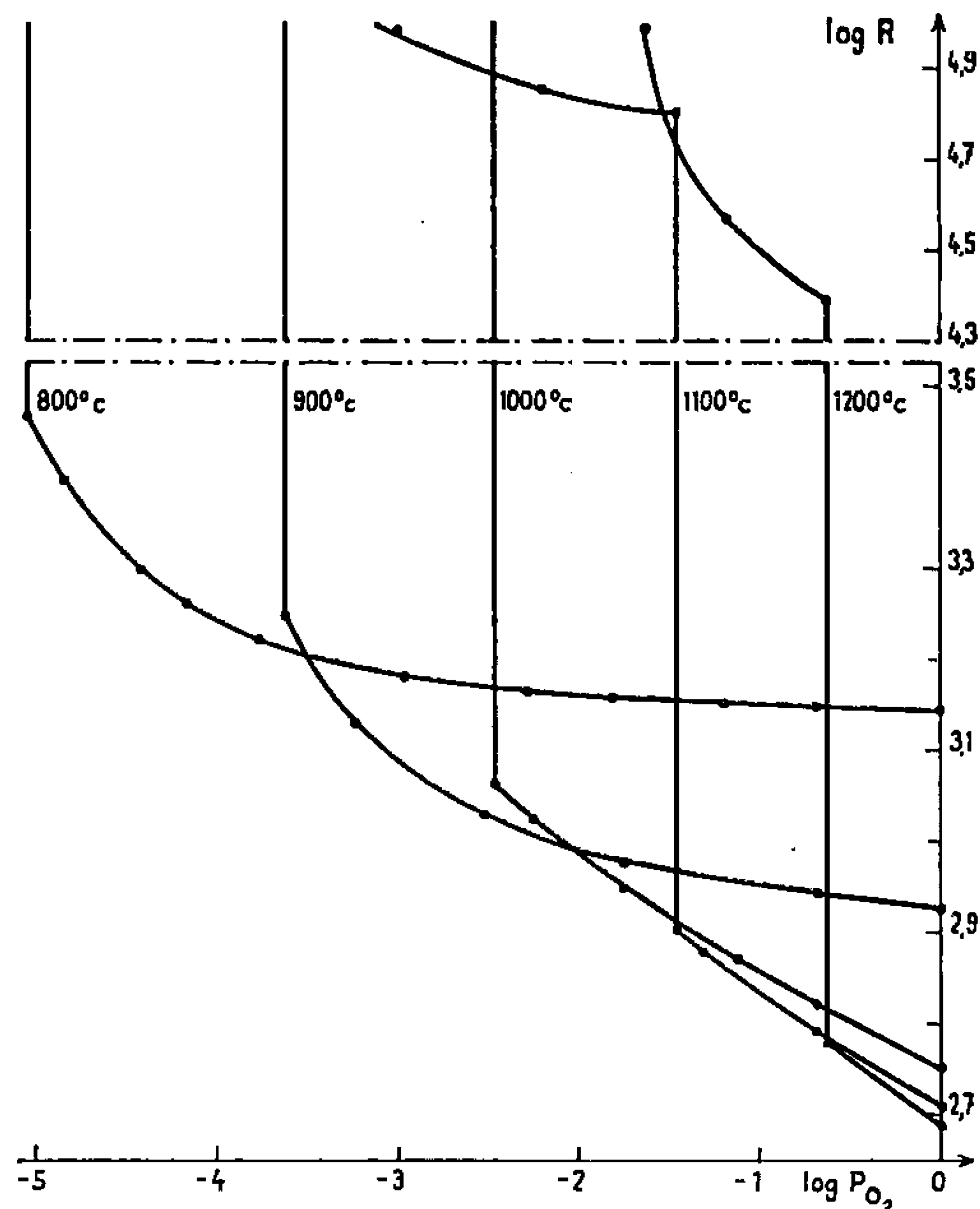


Fig. 1. — Variations isothermes de la conductivité électrique des oxydes de praséodyme en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme log R, log p_{O_2}).

domaines de stabilité des oxydes sont déterminés dans le plan $\log p_{O_2}/(1/T°K)$ (*fig.* 2); la limite des deux domaines est représentée par la droite d'équation

$$\log p_{O_2} = -17\,390 \frac{1}{T°K} + 11,20.$$

Pour déterminer l'influence de la composition chimique de l'oxyde PrO_x sur la résistance électrique, nous avons suivi à 1000°C les variations de la composition de ces deux oxydes en fonction de la pression partielle d'oxygène en utilisant une thermobalance Ugine-Eyraud. La pression d'oxygène d'équilibre est mesurée directement dans le four de la thermobalance en plaçant un fil d'oxyde de cobalt à côté de la nacelle.

La comparaison des variations à 1000°C de la composition chimique et de celles de la résistance électrique en fonction de la pression d'oxygène (*fig.* 3 *a* et 3 *b*) montre les résultats suivants :

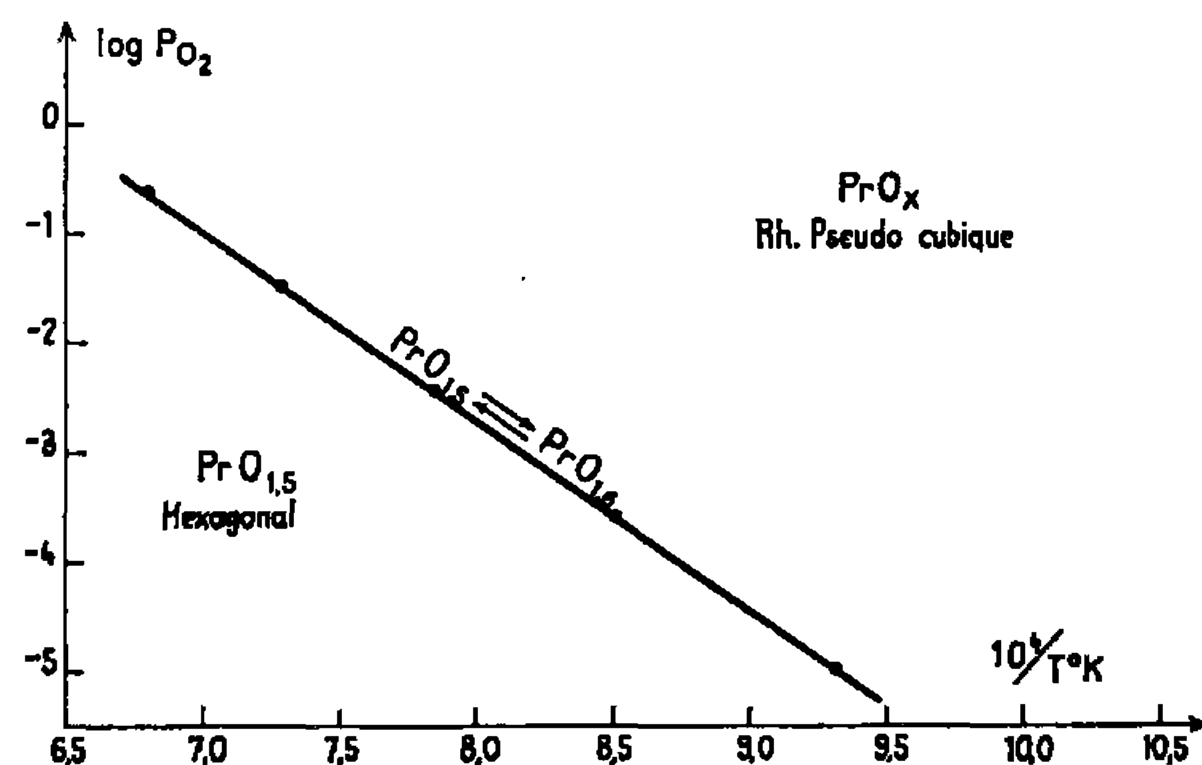


Fig. 2. — Domaine de stabilité des phases cubique et hexagonale (diagramme log p_{O_2}, 1/T°K).

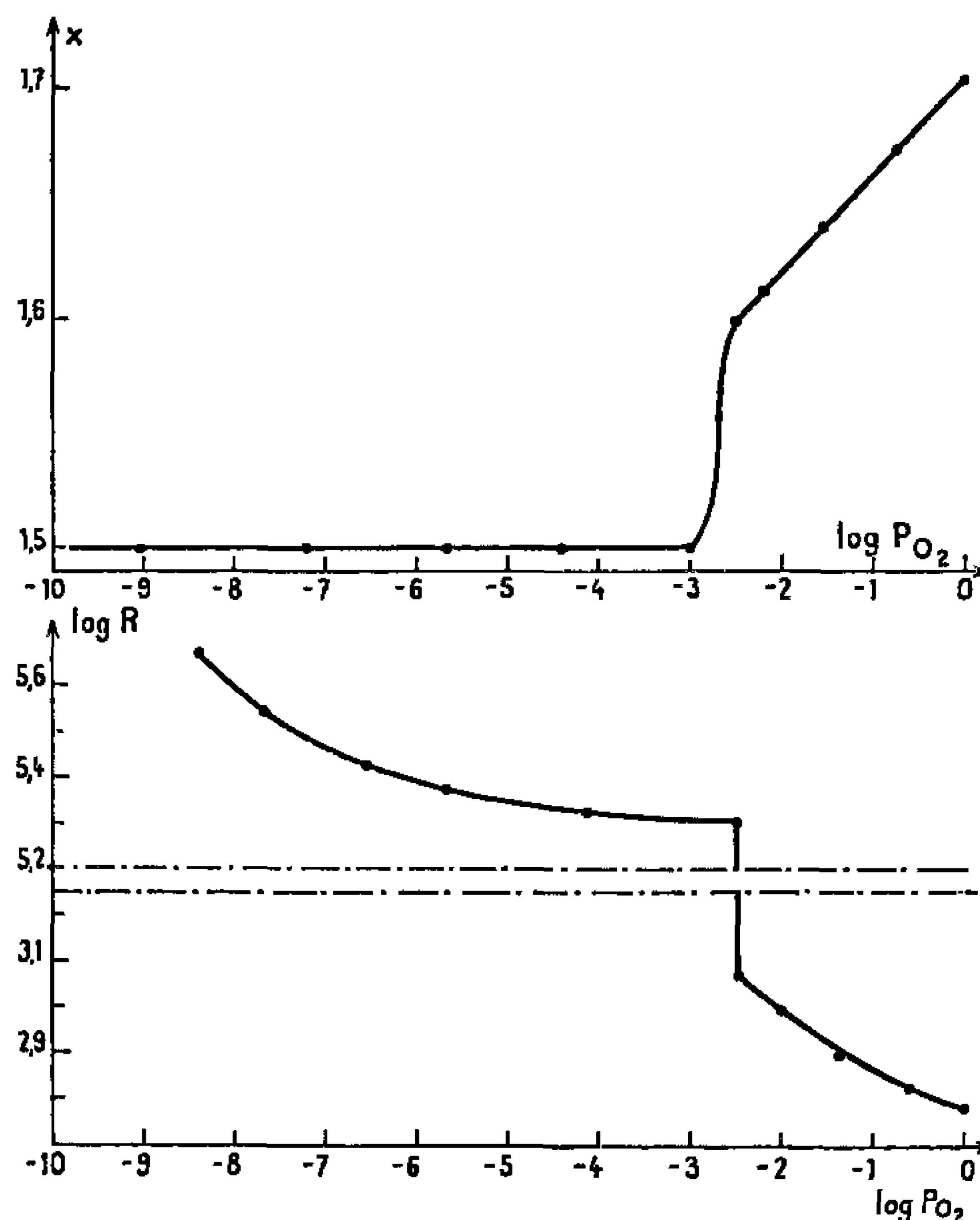


Fig. 3 *a*. — Variations à 1000°C de x de l'oxyde PrO_x en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (diagramme x, log p_{O_2}).

Fig. 3 *b*. — Variations de la conductivité électrique des phases cubique et hexagonale à 1000°C en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (diagramme log R, log p_{O_2}).

— la phase hexagonale est pratiquement stœchiométrique avec $x = 1,5$ (Pr_2O_3) dans toute l'étendue de domaine de stabilité de cette phase;

— la résistance électrique R_x de la phase rhomboédrique pseudocubique de formule PrO_x ($1,714 \geq x \geq 1,600$) est reliée à la composition chimique x

par la relation expérimentale

$$\frac{1}{R_x} - \frac{1}{R_{1,6}} = K(x - 1,6),$$

$R_{1,6}$, résistance de l'oxyde limite $PrO_{1,6}$ (Pr_5O_8).

La constante K dépend uniquement de la température et de la géométrie de l'échantillon (*fig.* 4).

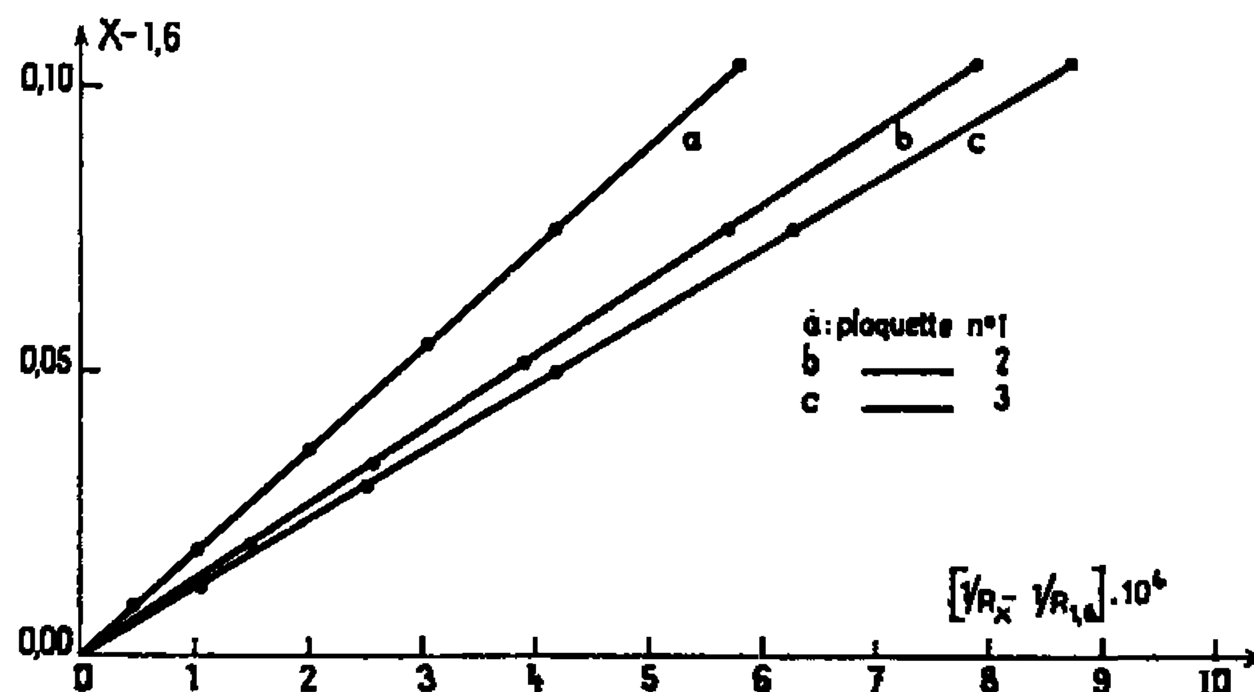


Fig. 4. — Variations à 1000°C de ($1/R_x$— $1/R_{1,6}$) de la phase pseudo-cubique PrO_x en fonction de (x — 1,6) pour trois pellicules différentes.

La valeur $x = 1,6$ figure comme une constante dans cette relation : l'oxyde rhomboédrique pseudocubique non stœchiométrique dérive du composé défini $PrO_{1,6}$ (Pr_5O_8).

(*) Séance du 14 novembre 1966.

(1) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3589.
(2) Mlle N. Wallet et F. Marion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2668-2672.
(3) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
(4) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966; *Revue des Hautes températures et réfractaires*, 3, 1965.
(5) Do Quang Kim, Y. Wilbert et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 756.
(6) J.-P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.
(7) A. Duquesnoy et F. Marion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 77-79.
(8) Martin, *Nature*, 165, 1950, p. 202-203.
(9) Mac Cullough et Britton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5225-5227.
(10) E. Daniel Guth, J. R. Holden, N. C. Baenzigez et L. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5239.

(*Collège Scientifique Universitaire,*
33, rue Saint-Leu, Amiens, Somme.)

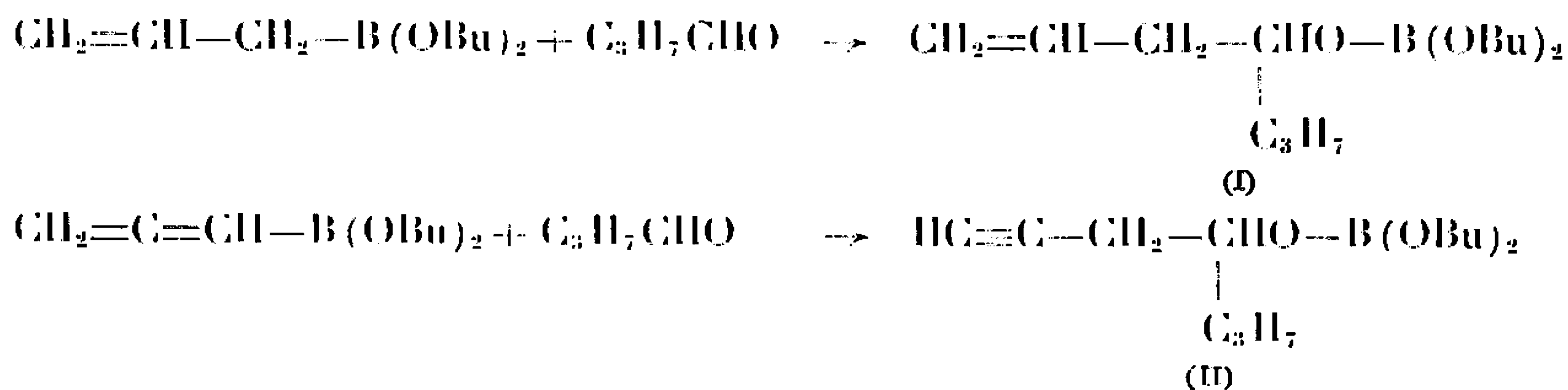
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les comportements comparés du bore et de l'aluminium en synthèse organométallique.* Note (*) de Mme **Édith Favre** et M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Georges Champetier.

Opposés aux dérivés carbonylés les allyl et allénylboronates de dibutyle ont un comportement tout à fait comparable à celui des bromures d'allyl et d'allénylaluminium. Dans nos essais d'élaboration d'un mécanisme compatible avec ce type d'addition, les esters boroniques présentent un avantage certain : ils sont isolables à l'état d'entités chimiques parfaitement définies ainsi que les borates qui en résultent.

Un organoaluminique $R-AlX_2$ et un alcoylboronate d'alcoyle $R-B(OR')_2$ présentent une certaine analogie de structure tant par la parenté qui lie les atomes de bore et d'aluminium que par celle existant entre un halogène et un groupement alcoxy. On peut alors s'attendre à des comportements analogues de la part de ces deux composés vis-à-vis des mêmes antagonistes. L'objet de ce travail est donc d'étudier l'action des dérivés carbonylés sur les boronates et de comparer les résultats obtenus avec ceux observés dans l'addition de Grignard à partir des aluminiques. Mais, notons-le dès maintenant, notre but n'est pas tant d'attirer l'attention sur de nouvelles synthèses que de contribuer à l'explication du mécanisme des réactions de Grignard.

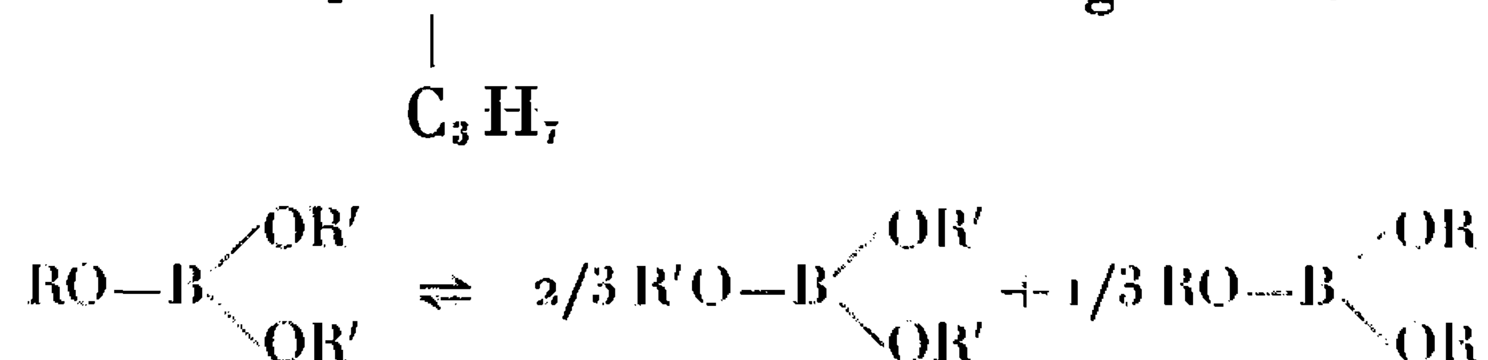
Les organoaluminiques saturés se sont montrés jusque-là à peu près inertes vis-à-vis des aldéhydes et des cétones dans le sens d'une addition de Grignard alors qu'en série allylique et propargylique ils donnent la réaction attendue. Nous allons montrer qu'il en est de même avec les boronates, ce travail ayant été facilité par le fait que les esters boroniques saturés, allyliques (1) et alléniques (2) sont d'un accès facile.

Le butyle boronate de dibutyle ne semble pas réagir dans les conditions de nos essais alors que l'allylboronate et l'allénylboronate de dibutyle se condensent normalement. Ces derniers, opposés à l'aldéhyde butyrique conduisent, en effet, aux borates dissymétriques :

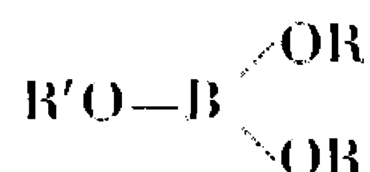


Du point de vue formel on reconnaît facilement la classique addition d'un organométallique sur un dérivé carbonylé.

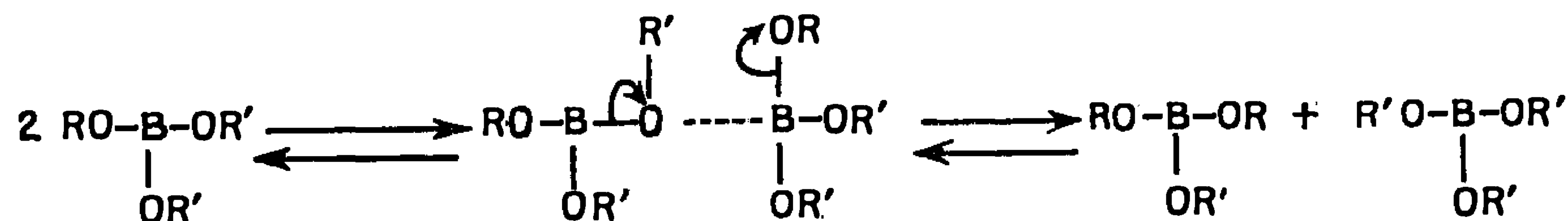
Ces borates libèrent par hydrolyse, outre le butanol, les alcools éthyléniques ou acétyléniques correspondants. Nous avions déjà obtenu ces alcools par action du même aldéhyde sur les bromures d'allylaluminium et d'allénylaluminium. Remarquons que dans le cas des aluminiques on doit obligatoirement mener la réaction jusqu'à l'hydrolyse alors que, dans le cas des boronates, on peut l'arrêter dès la condensation achevée. On obtient alors les boronates dissymétriques mentionnés plus haut. Ces derniers ne sont pas isolables car, au cours de la distillation, la « transboratation » conduit aux borates symétriques suivant l'équilibre, où R représente $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH(C_3H_7)O{-}$ et où R′ désigne BuO— :



en passant par



Ce résultat s'explique bien par la lacune électronique du bore suivant le schéma



et finalement seuls peuvent être isolés le borate le plus léger et le borate le plus lourd, respectivement en début et en fin de distillation.

C'est ainsi que le borate d'heptyne-1 yle-4 et de dibutyle (II) conduit au borate de tri butyle (Rdt 91 %) et au borate de tri-heptyne-1-yle-4 (III) (Rdt 77 %) qui ne semble pas avoir été décrit.

$$\left[HC{\equiv}C{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{C}}HO{-}\right]_3 B$$

É$_{0,5}$ 121°
d_4^{24} 0,903
n_D^{24} 1,445
ν (C≡C) vers 2 120 cm^{-1}
ν (H—C≡) vers 3 300 cm^{-1}

Analyse (%).

	Th.	Tr.
C.......	73,25	73,41
H.......	9,66	9,79

Dans le cas où l'on cherche une synthèse d'alcools acétyléniques ou éthyléniques il n'est pas nécessaire d'isoler les borates du type (III). Il suffit, quelques minutes après avoir mélangé en quantité équimoléculaire

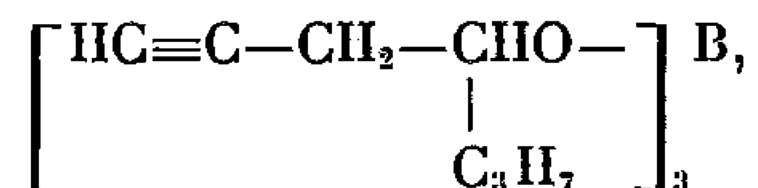
l'aldéhyde avec le boronate et vérifié la disparition de la bande C=O par spectrographie infrarouge de procéder à une hydrolyse. Tous traitements terminés, les alcools sont obtenus avec des rendements de 50 à 60 %.

Mais, par contre, l'isolement du borate (III) avec un bon rendement (ce qui est le cas) est d'une très grande importance si l'on cherche à aborder le mécanisme de la réaction.

Le point de départ est l'allénylboronate de butyle $CH_2{=}C{=}CH{-}B(OBu)_2$ absolument exempt de son isomère propargylique. Opposé à l'aldéhyde butyrique, le boronate allénique conduit exclusivement au borate acétylénique



isolé sous la forme de



absolument sans aucune trace d'allénique. Ce retournement de structure peut très bien s'interpréter par un transfert électronique, circulaire ou non, mais il n'est pas incompatible avec un mécanisme ionique. Pour pouvoir trancher il faudrait disposer du propargyl boronate de butyle $HC{\equiv}C{-}CH_2B(OBu)_2$. C'est vers l'obtention de ce dernier que tendent nos efforts.

(*) Séance du 2 novembre 1966.

(1) B. M. Mikhailov et coll., *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 123, 1958, p. 479.

(2) E. Favre et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1332.

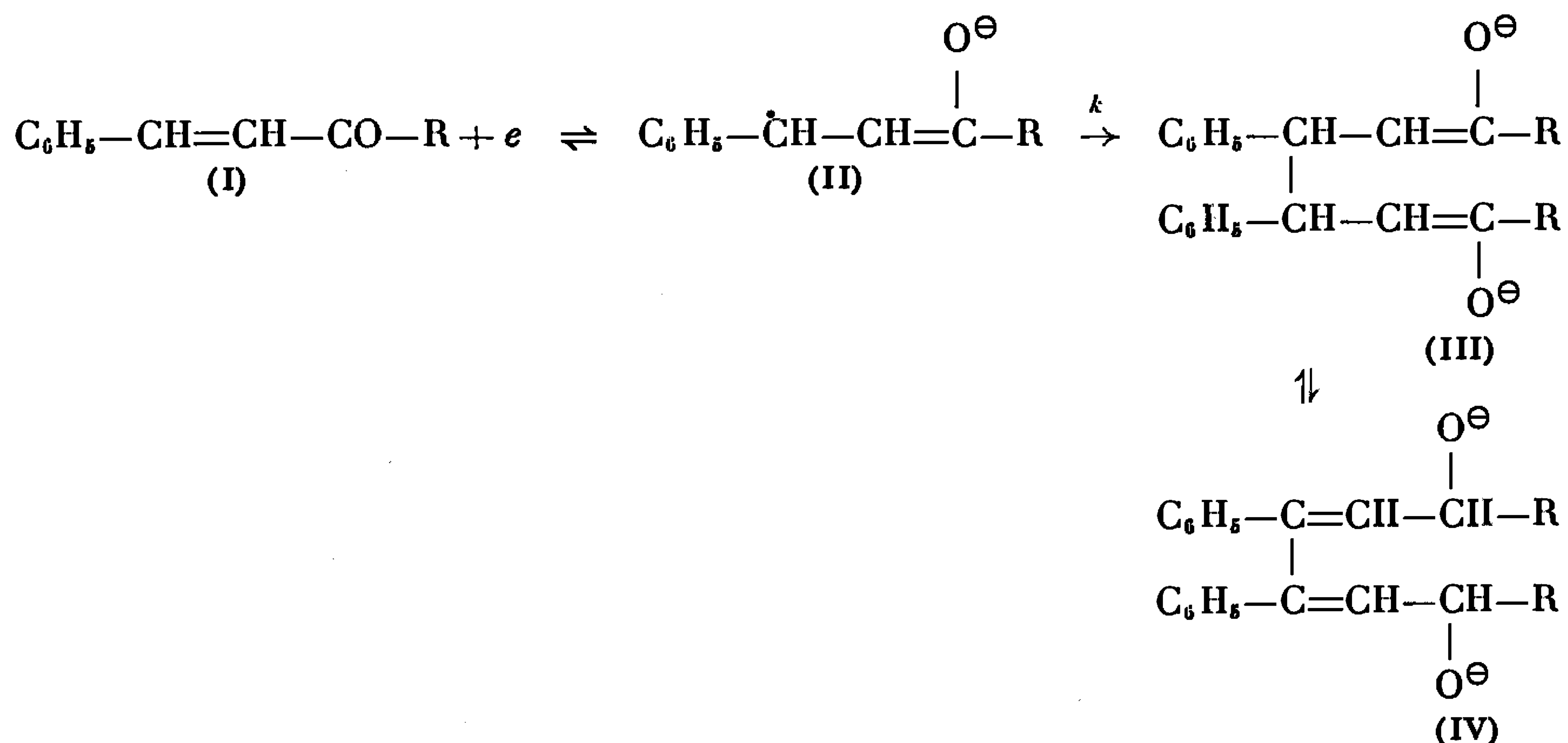
(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Bâtiment F, 9, *quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction polarographique des cétones α, β-éthyléniques en milieu anhydre. Stabilité et dimérisation des radicaux-anions en milieu aprotique.* Note (*) de M. **Jacques Simonet**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir étudié la réduction polarographique des cétones α, β-éthyléniques en milieu aqueux ([1]) et montré le rôle du proton libre dans la réduction, il était intéressant de comparer un milieu protique à un milieu aprotique dans la réduction du groupement carbonyle α-insaturé.

Nous avons réduit dans le diméthylformamide anhydre, en présence de bromure de tétraéthylammonium en solution saturée, un certain nombre de cétones éthyléniques. L'emploi d'un tampon en solution anhydre [comme le préconise Laviron ([2]) dans l'étude de composés de structure analogue] a été écarté, car notre but essentiel est de définir les mécanismes de réaction et de comparer la stabilité des radicaux formés au cours de l'électrolyse.

En milieu aprotique, les cétones éthyléniques aromatiques (du type $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}R$) se réduisent généralement en trois stades successifs, avec consommation totale de 2 électrons (*fig.* 1). Nous avons pu montrer que le stade 2 correspond à la réduction du radical anion II, issu du premier stade, la vague 3 au dimère IV résultant de la duplication radiculaire de II. Les réactions à l'électrode peuvent être considérées comme les suivantes :



Une étude a pu être poursuivie en oscillopolarographie (courbes I/V) afin de mettre en évidence la cinétique de la réaction de dimérisation; nous avons montré que le stade 2 devient prépondérant quand la vitesse

de variation de potentiels v en fonction du temps est grande (temps de réaction très petit). Au contraire, pour des vitesses de changement de potentiels v très faibles, le stade 3 est généralement le plus important. Quand les courants de pics i_{p_1} et i_{p_3} sont égaux, la vitesse de balayage correspondante $v_{1/2}$ peut définir un temps de demi-réaction de dimérisation, permettant ainsi le calcul de la vitesse spécifique k (*fig.* 2).

La variation de la vitesse spécifique k en fonction des effets électroniques des substituants X du noyau aromatique et des effets polaires et stériques des groupements R de la chaîne aliphatique, nous a permis de vérifier les équations de Hammett et de Taft. Cependant, si $X = p\text{-}NH_2$ ou $R = t\text{-Bu}$,

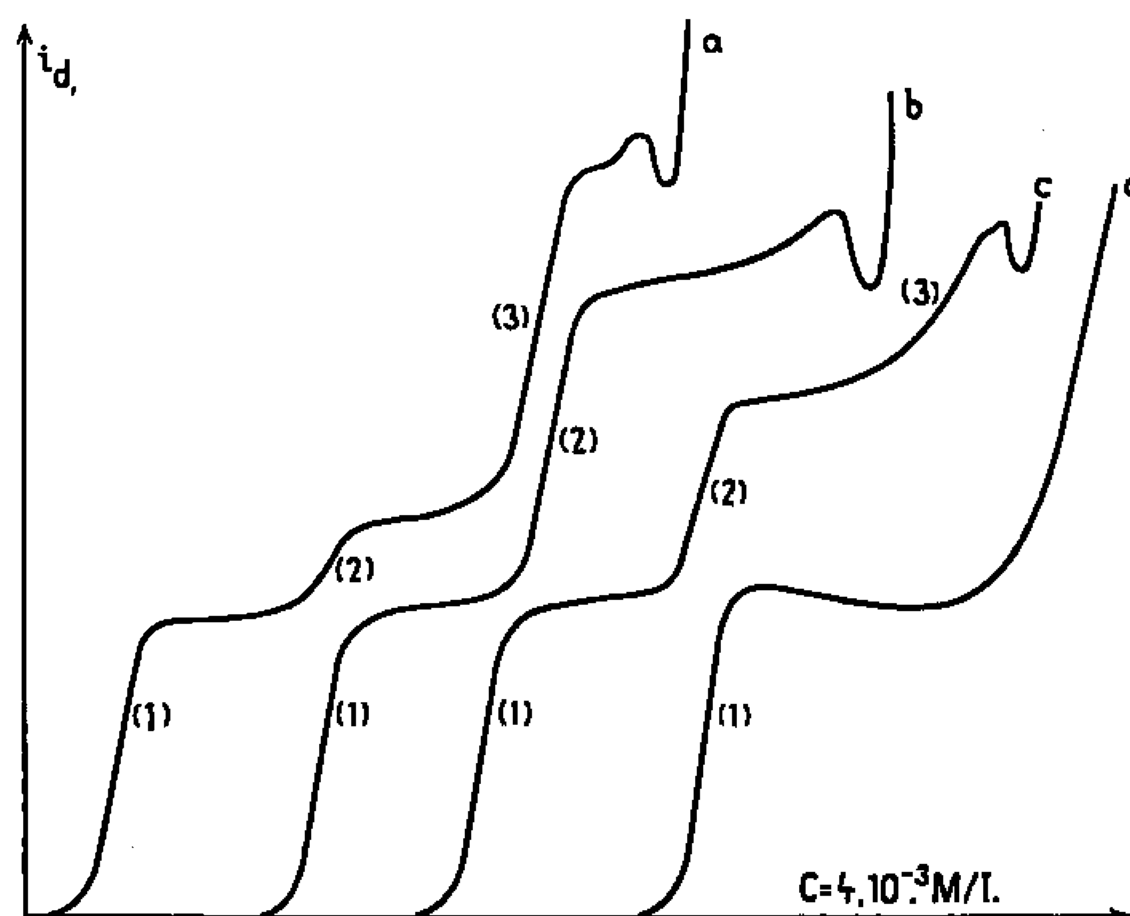
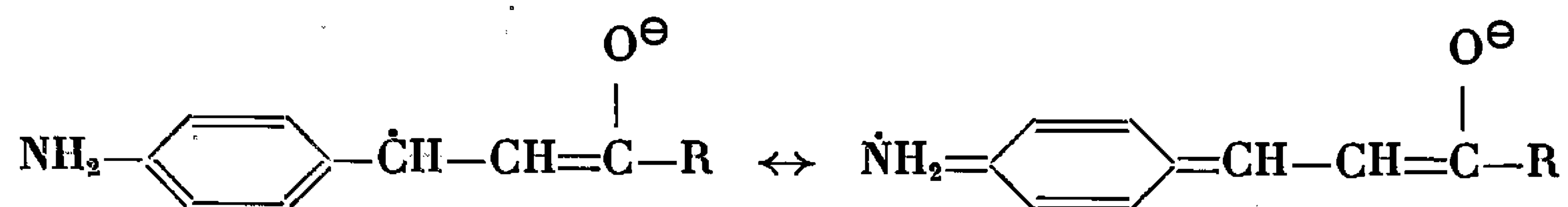
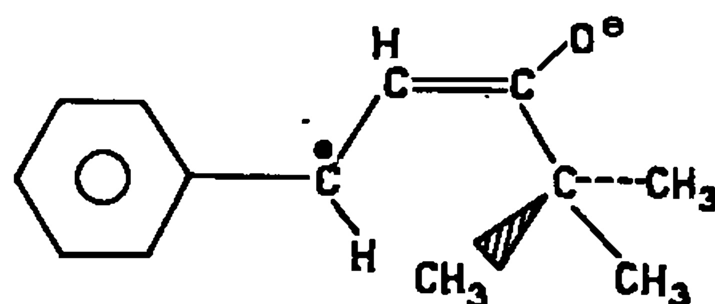


Fig. 1.
a, benzalacétone; *b*, benzalpinacoline; *c*, styryl isopropylcétone;
d, oxyde de mésityle
(échelle des courants : 1 cm = 4 μA).

la stabilité du radical est anormalement grande : on peut admettre alors l'existence, dans le premier cas d'une forme excitée plus stable :



et dans l'autre cas, un effet stérique important



qui retarde la duplication moléculaire.

Wawzonek et Gundersen ont montré que le dimère III peut réagir à l'électrode sur une ou plusieurs molécules de cétones α, β-éthyléniques non réduites, pour conduire à un polymère polycétonique [(3), (4)]. Un tel processus conduit nécessairement à une diminution importante du courant de diffusion de la vague I.

Cependant, si le radical anion est stable, il diffuse hors de l'électrode; la dimérisation a donc lieu dans la solution, où le milieu moins fortement basique que celui régnant dans la zone de diffusion rend cette réaction de polymérisation négligeable : la loi d'Ilkovič est bien vérifiée, quelle que soit la concentration.

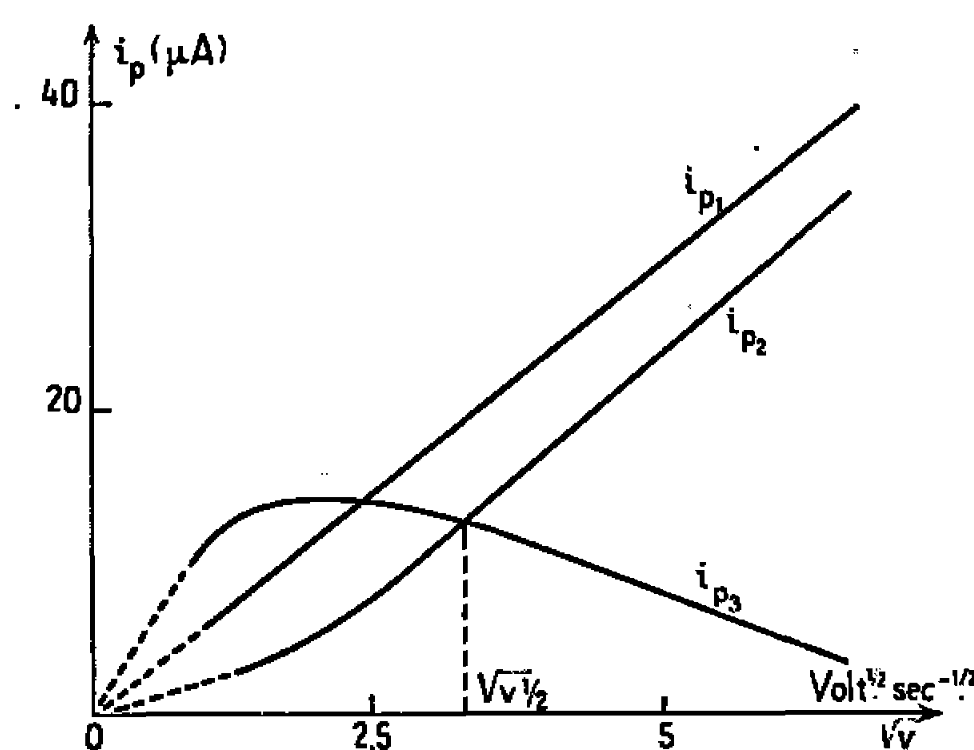


Fig. 2. — Benzalacétone. C = 4.10⁻³ M/l. Courbes $i_p = f(\sqrt{v})$.
m = 0,060 mg.s⁻¹, t = 2 s.

De tels résultats ont été vérifiés en électrochimie préparative à potentiel contrôlé. Le rendement en dicétone augmente avec la stabilité du radical.

C_6H_5—CH=CH—CO—R.	E_r (V).	Produits isolés.	Rendement en ε-dicétone (méso-*dl*) (%).
R = CH_3	—1,9	Polymère	0
R = *n*-C_3H_7	—1,9	Polymère + Dicétone	25
R = *i*-C_3H_7	—2,0	Polymère + Dicétone	65
R = *t*-C_4H_9	—2,0	Dicétone	95

Les résultats obtenus sur électrode de platine sont tout à fait comparables.

En milieu aprotique, la réduction des cétones α, β-éthyléniques aliphatiques (type $R_1R_2C{=}CH{-}CO{-}R_3$) est moins intéressante : un seul stade de réduction est observé (*fig.* 1). La plus faible stabilité du radical formé et sa conjuguaison plus atténuée, ne permettent pas une étude comparable. Cependant, les conditions de duplication peuvent être considérées comme identiques.

Cétone α, β-éthylénique.	E_1 (V).	E_2 (V).	E_3 (V).
Benzalacétone			
C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3	—1,674	—2,128	—2,545
Isopropylstyrylcétone			
C_6H_5—CH=CH—CO—CH$(CH_3)_2$	—1,705	—2,183	—2,662
Terbutylstyrylcétone			
C_6H_5—CH=CH—CO—C$(CH_3)_3$	—1,707	—2,247	–
Métaméthylbenzalacétone			
m-CH_3—C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3	—1,718	—2,167	—2,581
Parachlorobenzalacétone			
p-Cl—C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3	—1,577	—2,024	—2,225 Red. R—Cl
Paraaminobenzalacétone			
p-NH_2—C_6H_5—CH=CH—CO—CH_3	—1,897	—2,272	–
Oxyde de mésityle			
$(CH_3)_2$C=CH—CO—CH_3	—2,123	–	–

Potentiels de demi-onde pour les vagues observées pour quelques cétones α, β-éthyléniques en milieu anhydre aprotique; les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé dans le diméthylformamide anhydre.

(*) Séance du 14 novembre 1966.

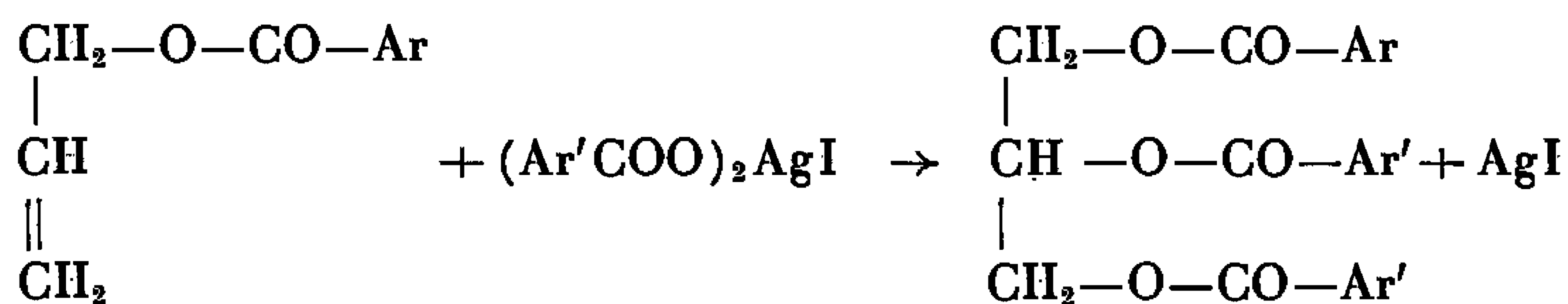
(1) J. Simonet, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1965.
(2) E. Laviron et J. C. Lucy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2202.
(3) S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Electrochem. Soc.*, 3, 1963, p. 111.
(4) A. A. Gundersen, *Thèse*, U. S. A.; *Diss. Abstr.*, 23, 1962, p. 70.
(5) P. Martinet et J. Simonet, Communication à la *Journée d'étude et d'information sur les solvants*, Paris, 16 septembre 1965.

(*Laboratoire de Chimie organique V, E. N. S. C.,*
Faculté des Sciences,
71, *boulevard Côte-Blatin, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

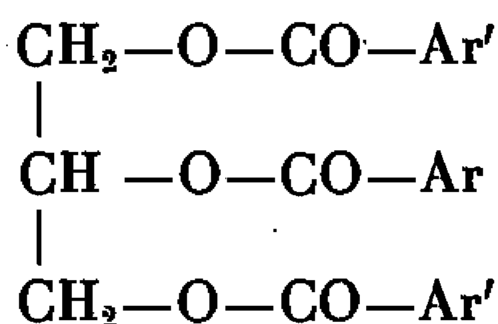
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la migration du groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle, lors de l'action des complexes iodoargento-benzoïques sur celui-ci. Étude des spectres infrarouges des triesters du glycérol formés au cours de la réaction.* Note (*) de Mlle **Madeleine Tisserand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action des complexes iodoargento-benzoïques sur les composés éthyléniques fut spécialement étudiée par Prévost et coll. [(1) à (7)]. Elle permet d'obtenir des α-diesters carboxyliques.

Sur les esters allyliques, l'action des complexes devrait conduire à l'obtention des triesters dissymétriques tels que



Moskovitz (8) et Jung (9) ont préparé par cette méthode quelques triesters du glycérol à partir du benzoate d'allyle. Or la comparaison des points de fusion de certains de ces triesters avec d'autres préparés par d'autres voies (10) semble montrer que l'action de ces complexes sur le benzoate d'allyle conduit, contre toute attente, à des triesters symétriques.



En effet, Fischer (10) dans un important travail sur les triesters du glycérol a préparé des triesters isomères symétriques et dissymétriques, en particulier le benzoate-2 bis-(nitro-4 benzoate)-1.3 du glycérol, F 152° et le benzoate-1 bis-(nitro-4 benzoate)-2.3 du glycérol, F 122°. Or, Moskovitz et Jung ont obtenu par action du complexe iodoargento-nitro-4 benzoïque sur le benzoate d'allyle un triester F 152°. Il semble donc bien qu'ils aient isolé le triester symétrique et qu'il y ait eu transposition du groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle au cours de la réaction.

Nous avons tenté faire la preuve de cette transposition. Dans ce but, nous avons préparé, d'une part une série de triesters par action des complexes iodoargento-benzoïques sur le benzoate d'allyle, et, d'autre part, deux séries de triesters isomères de structure certaine, les uns symétriques, les autres dissymétriques. La comparaison des points de fusion nous permettra d'attribuer l'une ou l'autre de ces deux structures aux triesters étudiés.

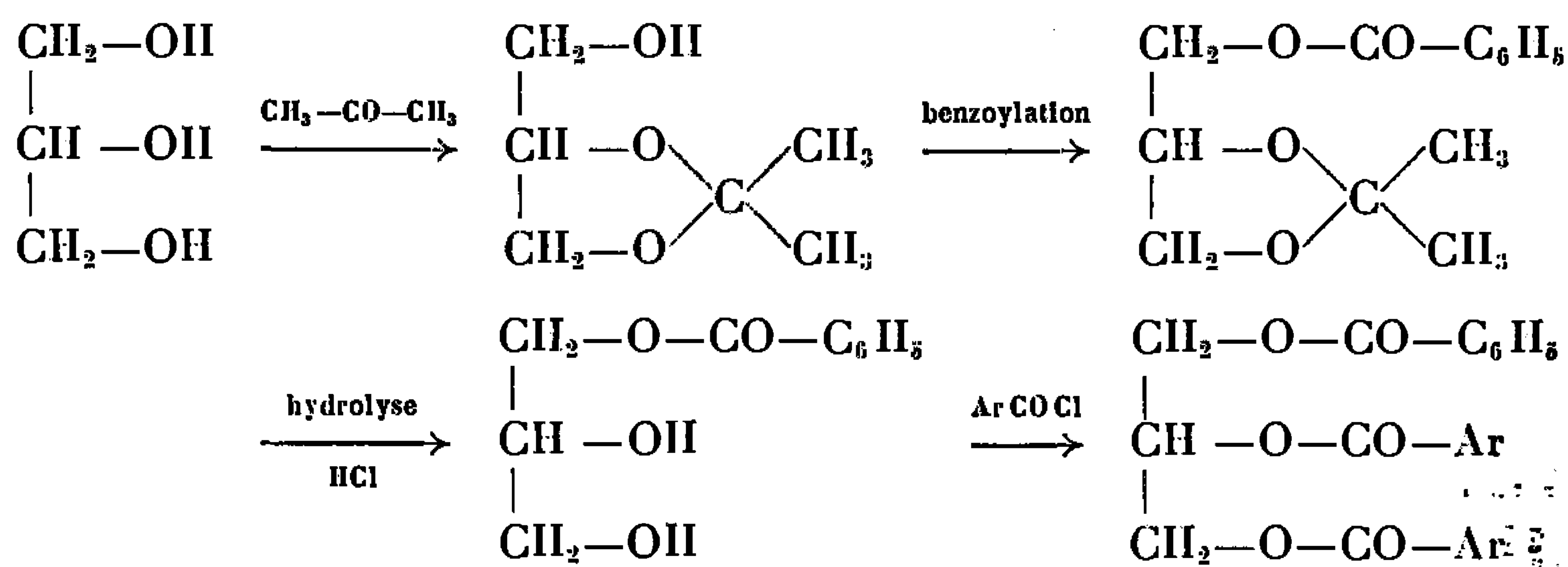
Tresters obtenus par action des complexes sur le benzoate d'allyle. — Les complexes sont préparés d'après Prévost [1] par action d'une molécule d'iode sur 2 molécules de sel d'argent d'un acide carboxylique. Sans isoler le complexe formé, on fait agir le benzoate d'allyle, il se forme un triester du glycérol.

Avec les sels d'argent d'acides benzoïques différemment substitués, on obtient une série de triesters dont les points de fusion sont notés dans le tableau I.

TABLEAU I.

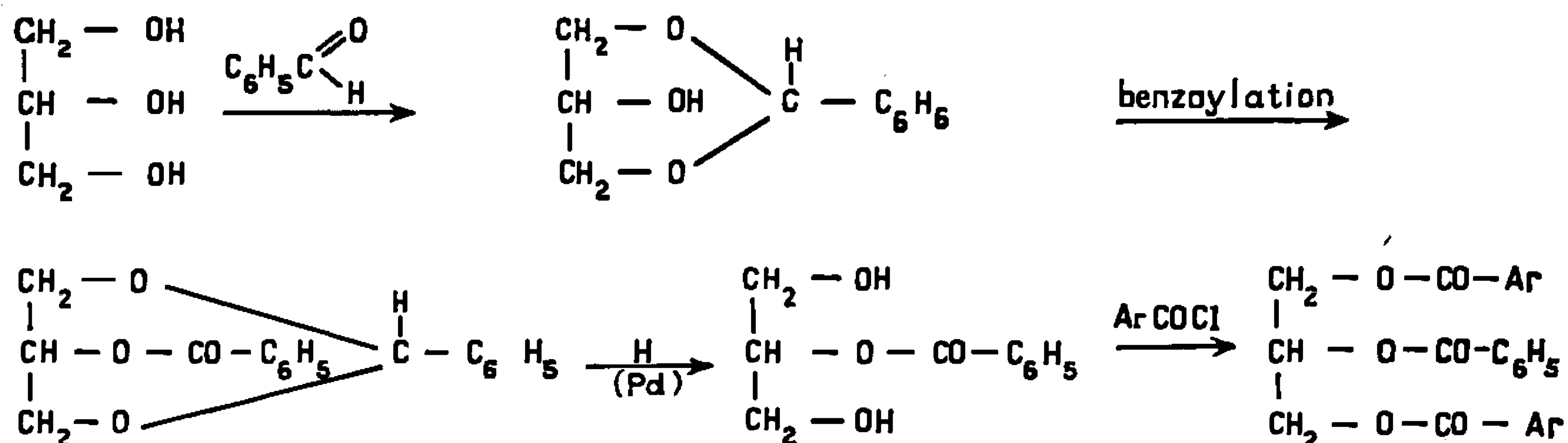
Sels d'argent.	F du triester obtenu (°C).	Rendement (%).
Dinitro-3.5 benzoate.........	172	85
Dinitro-2.4 »	117,5	83
Nitro-4 »	153	79
Bromo-4 »	158	67
Méthyl-4 »	114,5	39
Méthoxy-4 »	91	19

Triesters dissymétriques. — Ils sont préparés à partir du glycérol par la méthode de Fischer [10] à la suite des opérations ci-dessous :



Les points de fusion des triesters obtenus par cette méthode sont notés dans le tableau II.

Triesters symétriques. — Ils sont préparés à partir du glycérol par les synthèses suivantes d'après la méthode de Bergmann et Carter [11] :



Les points de fusion des triesters obtenus sont notés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Chlorure d'acide.	F du triester dissymétrique (°C).	F du triester symétrique (°C).
Dinitro-3.5 benzoyle.......	136	170
Dinitro-2.4 »	127	117,5
Nitro-4 »	120	149
Bromo-4 »	92,5	158
Méthyl-4 »	67	114,5
Méthoxy-4 »	70	90

La comparaison des points de fusion des triesters obtenus par ces trois méthodes et le fait que les points de fusion des mélanges des triesters ayant même point de fusion, ne présentent pas de dépression, montrent que la réaction mettant en jeu les complexes iodoargento-benzoïques conduit aux triesters symétriques.

ÉTUDE DES SPECTRES INFRAROUGES DES TRIESTERS DU GLYCÉROL. — Au cours d'une étude sur la migration des groupements acylés dans les dérivés du glycérol M. A. Hoefnagel, A. Van Veen et P. E. Verkade [12] notent dans les spectres infrarouges de deux isomères (le distéaroyl α-acétylglycérol et le distéaroyl β-acétylglycérol) une certaine différence permettant de les identifier. Cette différence réside dans la présence d'une bande de moyenne intensité à 1051 cm^{-1} dans le spectre du triester dissymétrique, alors qu'elle est absente dans le spectre du triester symétrique.

Il nous a paru intéressant d'étudier les spectres infrarouges des triesters que nous avions préparés, afin de vérifier si la bande d'absorption à 1051 cm^{-1} était spécifique des isomères dissymétriques.

En fait, nous ne l'avons pas constaté, mais nous avons pu noter d'autres différences dans la comparaison des spectres des isomères : la plus caractéristique est la présence d'une bande dans la région du spectre voisine de 560 cm^{-1} pour les isomères symétriques. Nous avons noté dans le tableau III ces bandes d'adsorption caractéristiques pour les isomères symétriques du type

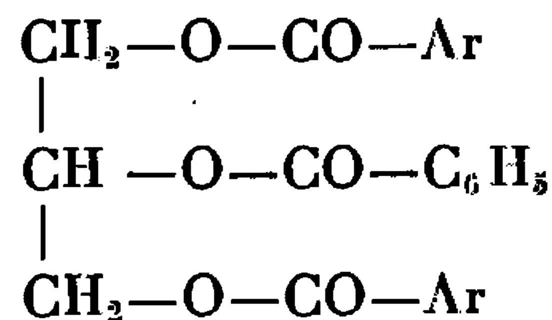


TABLEAU III.

Ar.	Bande d'adsorption en cm^{-1} vers 560 cm^{-1}.
Dinitro-3.5 phényl......	569 (f)
Dinitro-2.4 »	550 (f)
Nitro-4 »	566 (m)
Bromo-4 »	562 (F)
Méthyl-4 »	556 (F)
Méthoxy-4 »	566 (F)

f, faible; m, moyenne; F, forte.

En conclusion : Nous pensons donc avoir mis en évidence, d'une part la transposition du groupement benzoyloxy du benzoate d'allyle dans la réaction des complexes iodoargento-benzoïques sur celui-ci, et, d'autre part, la présence d'une bande d'absorption infrarouge dans la région de 560 cm^{-1} paraissant spécifique des isomères symétriques étudiés.

(*) Séance du 21 novembre 1966.

(1) C. Prévost, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1129.
(2) C. Prévost et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1661.
(3) C. Prévost et R. Lutz, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2264.
(4) C. Prévost, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 942.
(5) C. Prévost, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 700.
(6) C. Prévost et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 989.
(7) C. Prévost, *Xe Congrès international de Chimie*, 3, 1939, p. 318.
(8) A. Moskovitz, *Thèse de Doctorat*, Université de Besançon, 1937.
(9) R. Jung, *Thèse de Doctorat*, Université de Besançon, 1956.
(10) E. Fischer, *Chem. Ber.*, 53, 1920, p. 1621.
(11) M. Bergmann et M. Carter Neal, *Z. physiol. Chem.*, 191, 1930, p. 211.
(12) M. A. Hoefnagel, A. Van Veen et P. E. Verkade, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 1962, p. 465.

(*Faculté des Sciences de Besançon, Institut de Chimie, 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Protolyses du dicrotylmagnésium dans l'éther.* Note (*) de MM. **Claude Agami, Charles Prévost** et **Marc Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

Le magnésien crotylique symétrique a été traité par différents agents protolysants dans un même solvant, l'éther éthylique. Les résultats sont analogues à ceux obtenus, dans les mêmes conditions, avec l'organomagnésien mixte.

Nous avons déjà exposé les résultats de la protolyse du bromure de crotylmagnésium par divers acides et par l'eau. Ces résultats, joints à ceux provenant de l'hydrolyse de ce même réactif dans divers solvants ont donné lieu à des hypothèses concernant la stéréochimie de la double liaison du dérivé de Grignard :



$$CH_3—CH{=}CH—CH_2—M—$$

et l'ordre de pouvoir solvatant des différents solvants utilisés [1]. Ces hypothèses nous ont également permis d'interpréter les hydrolyses des dérivés zincique et cadmien [2], ainsi que le rôle des solvants dans la réaction



$$\text{Crotylzinc} + CdCl_2 \rightleftharpoons \text{Crotylcadmium} + ZnCl_2 \quad (^3).$$

Il nous restait alors à comparer le comportement des formes « mixtes » et « symétriques ». Cette Note présente donc les résultats que nous avons observés lors des protolyses de l'organomagnésien mixte dans l'éther. Le rôle des solvants sur cette réaction fait l'objet d'une publication séparée [4].

L'addition de 2,1 équivalents de dioxanne à une solution éthérée de Grignard provoque la précipitation de $MgBr_2$, deux dioxannes [[5], [6]]. La solution surnageante, constituée par le dicrotylmagnésium dans l'éther, est transvasée, par un système de siphon, dans un autre récipient où elle est conservée à l'abri de l'oxygène. L'agent protolysant voulu est ensuite ajouté à une quantité définie de cette solution; les carbures qui se dégagent alors sont recueillis dans un piège à carboglace et analysés par chromatographie en phase vapeur.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau. Nous avons indiqué entre parenthèses ceux qui proviennent des protolyses du magnésien mixte [1].

	Butène-1 (%).	Butène-2 (%)	
		trans.	*cis.*
Eau	73 (75)	12 (11)	15 (14)
Phénylacétylène	96 (95)	1,5 (1)	2,5 (4)
Acide acétique	91 (90)	4 (5)	5 (5)
Éthanol	86 (80)	5 (11)	9 (9)
Acide sulfurique 2 N	76 (77)	10 (11,5)	14 (11,5)

Si nous tenons compte des erreurs expérimentales, particulièrement sensibles, lors des analyses des faibles pourcentages, nous concluons à une identité de comportement entre magnésiens de crotyle mixte et symétrique, pour des réactions de protolyses.

Ce résultat s'oppose à celui de Young et Pokras [7] qui ont effectué la protolyse du même dicrotylmagnésium par de l'acide sulfurique 2 N dans l'éther, et qui indiquent les proportions suivantes : 44,5 % de butène-1, 32,3 % de butène-2 *cis* et 23,2 % de butène-2 *trans*. Ce désaccord provient peut-être de leur méthode de précipitation au dioxanne qui semble peu efficace puisque leur précipité de bromure de magnésium contient une grande quantité de magnésien mixte. Il provient sans doute aussi des différences de précisions des techniques d'analyses employées; ces auteurs, en effet, qui ont fait ce travail en 1941, ont dû mesurer, pour analyser leur mélange de carbures, les vitesses de bromuration respectives de ce mélange et d'échantillons de références.

Les hypothèses que nous avons émises afin de tenter d'expliquer nos résultats avec le dérivé magnésien mixte s'appliquent donc aussi dans le cas présent.

Précisons pour terminer que l'identité de comportement entre magnésien mixte et symétrique envers la protolyse n'implique en aucun cas pour nous une identité de leur structure.

(*) Séance du 7 décembre 1966.

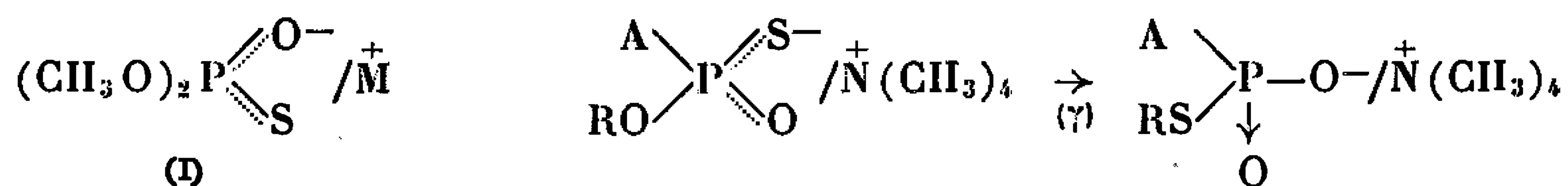
(1) C. AGAMI, M. ANDRAC-TAUSSIG et C. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1915.
(2) C. AGAMI, M. ANDRAC-TAUSSIG et C. PREVOST, *Ibid.*, 1966, p. 2596.
(3) C. AGAMI et C. PREVOST, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 304.
(4) C. AGAMI, C. PRÉVOST et M. BRUN, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) C. R. NOLLER et W. A. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1354.
(6) J. F. FAUVARQUE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1962.
(7) W. G. YOUNG et H. POKRAS, *J. org. Chem.*, 7, 1942, p. 233.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique I,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

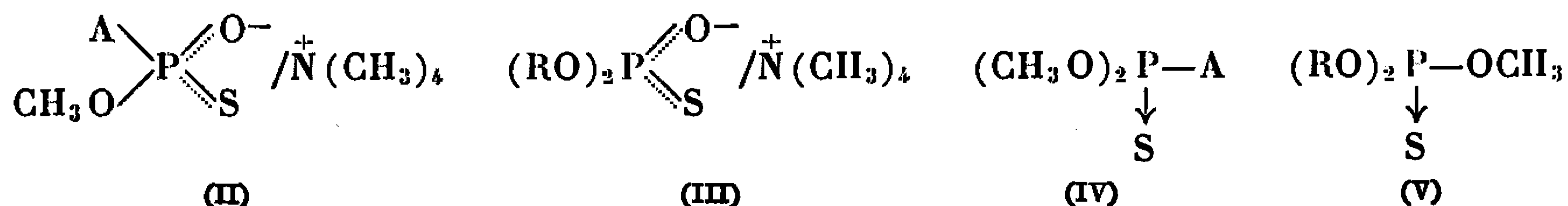
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation des sels de quelques dérivés disubstitués de l'acide thiophosphorique et de dérivés monosubstitués de l'acide alcoyl ou arylthiophosphonique.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier, Thuong Nguyen Thanh** et **Jean-Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs étudient la transformation isomérique des sels de tétraméthylammonium de quelques dérivés disubstitués des acides thiophosphorique et thiophosphonique résultant de l'action de la triméthylamine sur les dérivés trisubstitués des acides thiophosphorique et thiophosphonique renfermant un groupement « OCH_3 » et indiquent les conditions opératoires favorisant la préparation de l'un ou de l'autre des isomères.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons évalué l'influence de différents facteurs (proportion de triester, cations, milieux réactionnels) sur la vitesse de la réaction d'isomérisation (γ) des sels de sodium et de tétraméthylammonium de l'acide diméthylthiophosphorique (I).



Dans cette Note, nous étudierons comparativement la vitesse d'isomérisation des sels des formes (II) et (III) en présence de 2 % des triesters correspondants (IV) et (V).

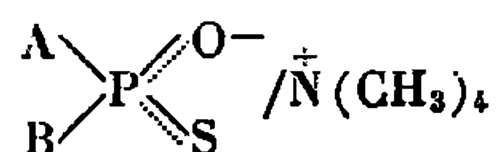


Étude de la réaction d'isomérisation. — Le dosage des isomères a été effectué selon la méthode dont le principe a été indiqué dans la Note précédente ([1]), les conditions expérimentales d'étude de l'isomérisation étant également celles déjà retenues ([1]).

Composés étudiés. — Les sels de tétraméthylammonium étudiés ont été préparés par action de la triméthylamine en excès sur les dérivés trisubstitués correspondants possédant un groupement « méthoxy », en solution acétonique, à la température ambiante. Comme il s'agit de composés nouveaux (à l'exception du premier d'entre eux), le tableau I indique quelques caractères de ces composés.

Pour la commodité de l'exposé, nous considérons indépendamment les dérivés disubstitués symétriques dans lesquels A=B=OR (tableau II et les dérivés disubstitués asymétriques dans lesquels B=OCH_3 (tableau III).

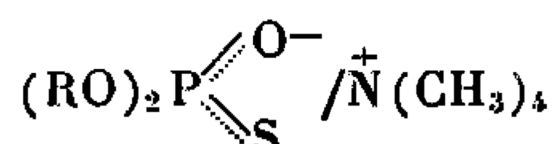
TABLEAU I.



A.	B.	F (°C).	A.	B.	F (°C).
CH_3O—	CH_3S—	110	CH_3O—	C_6H_5—	135
CH_3O—	$(C_2H_5)_2N$—	122	CH_3O—	CH_3—	105
CH_3O—	N—	161	C_2H_5O—	C_2H_5O—	123
CH_3O—	O N—	166	C_3H_7O—	C_3H_7O—	137

Les tableaux II et III indiquent les constantes de vitesse de la réaction d'isomérisation de solutions M/10 de différents sels de tétraméthylammonium dans l'acétonitrile à 100°,5, en présence de 2 % du dérivé trisubstitué correspondant au sel étudié (les valeurs de K ont été calculées selon l'équation de la réaction du premier ordre).

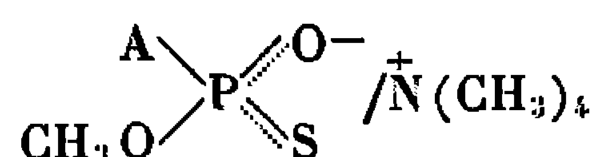
TABLEAU II.



R.	10^4. K. l. mole^{-1}. mn^{-1}.
CH_3—	7,7
C_2H_5—	0,71
C_3H_7—	0,66

L'examen du tableau II montre que la vitesse d'isomérisation varie avec l'électronégativité du radical R : relativement rapide pour le dérivé « OCH_3 » par rapport à son homologue supérieur immédiat $(K_{CH_3}/K_{C_2H_5}) \sim 10$, cette vitesse se stabilise ensuite $(K_{C_2H_5}/K_{C_3H_7}) \sim 1,1$.

TABLEAU III.

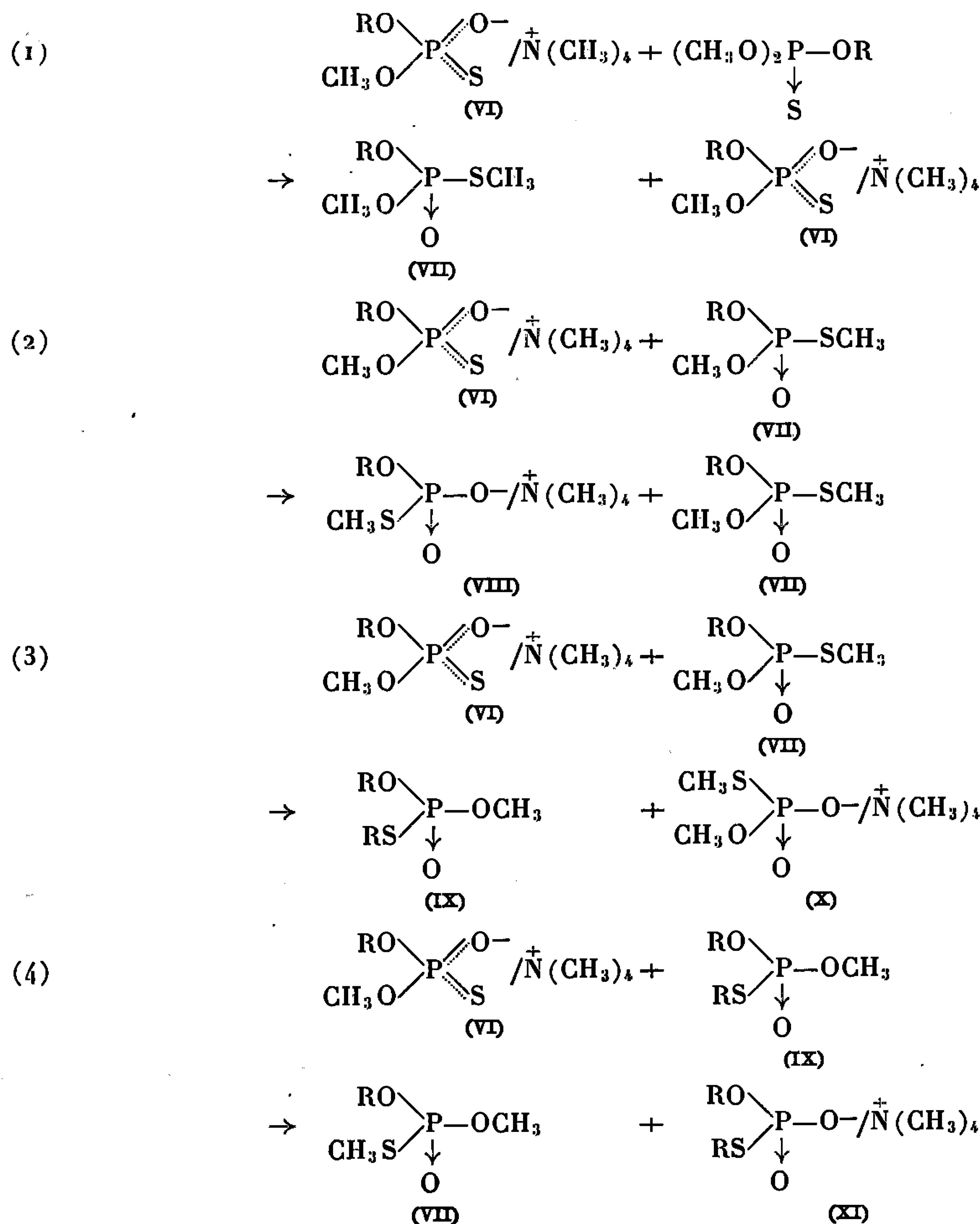


A.	10^4. K. l. mole^{-1}. mn^{-1}.	A.	10^4. K. l. mole^{-1}. mn^{-1}.
CH_3S—	13,6	O N—	4,6
CH_3O—	7,7		
$(C_2H_5)_2N$—	5,5	C_6H_5—	2,5
N—	4,6	CH_3—	1,6

L'examen du tableau III montre que la vitesse d'isomérisation des composés étudiés varie également avec l'électronégativité du substituant A, cette influence pouvant être considérable. Si, pour les exemples choisis, l'isomérisation selon → SA n'est pas possible par suite de la nature

même de A, on peut envisager les possibilités réactionnelles lorsque A représente un radical RO susceptible de participer à une réaction d'alcoylation par action d'un dérivé trisubstitué sur le sel d'un dérivé disubstitué.

Dans cette hypothèse, les réactions concurrentes susceptibles de s'effectuer peuvent donner naissance à un mélange de quatre sels différents de dérivés disubstitués (VI), (VIII), (X) et (XI), en proportions déterminées par la nature des radicaux A, celle du milieu réactionnel et les conditions opératoires

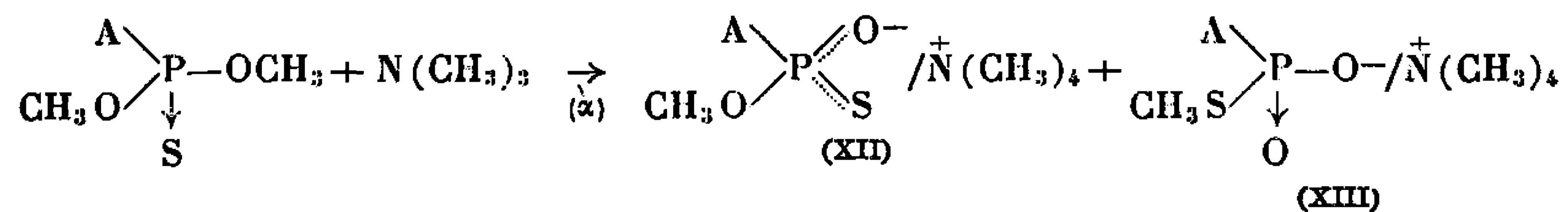


Si le radical alcoylant est le radical « méthyl », on obtient des sels isomères (VI) et (VIII) formés au cours des réactions (1) et (2).

Si le radical alcoylant est le radical R, on obtient le sel (X) [réaction (3)].

Enfin, le triester (IX), formé au cours de la réaction (3), en agissant sur le sel initial (VI), se transforme en sel (XI).

En résumé : A la suite de ces études sur l'isomérisation des sels des dérivés disubstitués de l'acide thiophosphorique, il devient possible d'orienter le cours de la réaction de quaternisation (α) par le choix des conditions opératoires les plus propices à la formation de l'un ou de l'autre des isomères (XII) ou (XIII) lorsque A n'est pas susceptible de participer aux réactions.



Si l'on cherche à obtenir essentiellement le sel (XII), il conviendra d'opérer dans un solvant où la vitesse de la réaction de quaternisation est rapide et celle de la réaction d'isomérisation est lente et dans lequel le sel formé est insoluble, d'utiliser un large excès de triméthylamine (2 à 3 fois la quantité théorique) et de ne pas prolonger inutilement la réaction, le sel (XII) s'isomérisant en (XIII) même en l'absence de triester.

Si, au contraire, on cherche à obtenir le sel (XIII), il faudra opérer dans un solvant où la réaction d'isomérisation est rapide et le sel formé relativement soluble, utiliser un défaut de triméthylamine et prolonger la réaction jusqu'à l'isomérisation complète du sel (XII) en (XIII).

(*) Séance du 7 décembre 1966.

(1) P. Chabrier, Thuong Nguyen Thanh et J.-P. Chabrier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1168.

(*Institut de Pharmacologie,*
Faculté de Médecine, C. N. R. S.,
21, *rue de l'École-de-Médecine, Paris,* 6e.)

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE TROISIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 263.

JUILLET-DÉCEMBRE 1966.

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

SÉRIE C : CHIMIE PHYSIQUE.

Chimie physique.

CHIMIE.

Chimie théorique.

Chimie générale.

Chimie minérale.

Chimie organique.

Chimie biologique.

II. — AUTEURS.

T